FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1964

THÈSE

N° 704

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

DIPLOME D'ETAT

PAR

Michel de HEAULME de BOUTSOCQ
né le 8 Juillet 1935 à THANH-HOA (Indochine)

Présentée et soutenue publiquement le :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELECTROOSMOSE

(Mise au point des Théories)

Président : Mr. A. DOGNON, Professeur

EDITIONS A. G. E. M. P. — 8, RUE DANTE - PARIS-V°

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1964 **THÈSE** N°

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

DIPLOME D'ETAT

PAR

Michel de HEAULME de BOUTSOCQ
né le 8 Juillet 1935 à THANH-HOA (Indochine)

Présentée et soutenue publiquement le :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELECTROOSMOSE

(Mise au point des Théories)

Président : Mr. A. DOGNON, Professeur

EDITIONS A. G. E. M. P. — 8, RUE DANTE · PARIS-V·

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

15-12-1963

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. Alajouanine (T.), Aubin (A.), Bénard (H.), Binet (L.), Bulliard (H.), Cadenat (F.), Cathala (J.), Chabrol (E.), Chailley-Bert (P.), Debré (R.), Fey (B.), Galliard (H.), Gaudart d'Allaines (F. de), Gennes (L. de), Halphen (E.), Hazard (R.), Heuyer (G.), Laroche (G.), Lavier (G.), Lelong (M.), Lévy-Solal (E.), Lian (C.), Mathieu (P.), Monod (R.), Moreau (R.), Moulonguet (P.), Mouquin (M.), Olivier (E.), Pasteur Vallery-Radot, Petit-Dutaillis (D.), Piédelièvre (R.), Quénu (J.), Richet (C.), Senèque (J.), Strohl (A.), Tanon (L.), Verne (J.).

DOYEN . . . . . Gaston CORDIER.

1er ASSESSEUR . . . . . Daniel BARGETON

2e ASSESSEUR . . . . . Paul CASTAIGNE

I. — PROFESSEURS

1° CHAIRES DE SCIENCES FONDAMENTALES

a) Professeurs titulaires :

	MM.
Anatomie	DELMAS (A.)
Anatomie pathologique	DELARUE (J.)
Anesthésiologie	BAUMANN (J.)
Biochimie médicale	JAYLE (M.-F.)
Biologie appliquée à l'Education physique et aux Sports	MALMEJAC (J.)
Biologie médicale	FAUVERT (R.)
Biophysique médicale	BUGNARD (L.)
— —	DOGNON (A.)
— —	DJOURNO (A.)
Cancérologie médicale et sociale	BERNARD (J.)
Chimie pathologique	SCHAPIRA (G.)
Embryologie	TUCHMANN (H.)
Gérontologie expérimentale	N...
Histoire de la médecine et de la chirurgie	JOANNON (P.)
Histologie	GIROUD (A.)
Hygiène et médecine préventive	BOYER (J.)
Médecine du Travail	DESOILLE (H.)
Médecine légale	DEROBERT (L.)
Microbiologie (Bactériologie et virologie)	FASQUELLE (R.)
Parasitologie	BRUMPT (L.-C.)
Pathologie chirurgicale	LAURENCE (G.)
Pathologie exotique	N...
Pathologie expérimentale et comparée	MERKLEN (F.-P.)
Pathologie médicale	LAROCHE (Gl.)
— —	BRICAIRE (H.)
Pathologie respiratoire	TURIAF (J.)
Pathologie et thérapeutique générales	DEPARIS (M.)
Pharmacologie	CHEYMOL (J.)
Physiologie	BARGETON (D.)
—	PARROT (J.)
Physiologie et pathologie obstétricales	LEPAGE (F.)
Radiologie médicale	DESGREZ (H.)
Technique chirurgicale et Chirurgie expérimentale	CAUCHOIX (J.)
Thérapeutique	CONTE (M.)
Thérapeutique appliquée	LAMOTTE (M.)

b) Professeurs à titre personnel :

Anatomie anthropologique	OLIVIER (G.)
Biochimie médicale	DESGREZ (P.) / POLONOVSKI (J.)
Biologie médicale	BOURLIÈRE (F.)
Pharmacologie	LÉVY (Mlle J.)
Physiologie	DEJOURS (P.)
Physique médicale	KELLERSHOHN (L.) / GOUGEROT (L.)
Radiologie médicale	FISCHGOLD (H.)

2° CHAIRES DE SCIENCES CLINIQUES

a) Professeurs titulaires :

	MM.
Clinique carcinologique chirurgicale (Necker)	REDON (H.)
Clinique cardiologique (Broussais)	SOULIÉ (P.)
Cliniques chirurgicales — Beaujon	LORTAT-JACOB (J.-L.)
Cochin	LEGER (L.)
Hôtel-Dieu	PATEL (J.)
Pitié	CORDIER (G.)
Saint-Antoine	GOSSET (J.)
Salpêtrière	SICARD (A.)
Tenon	OLIVIER (Cl.)
Clinique de chirurgie infantile et orthopédique (Enfants-Malades)	FÈVRE (M.)
Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique (Cochin)	MERLE d'AUBIGNÉ (R.)
Clinique de chirurgie cardio-vasculaire (Broussais)	DUBOST (Ch.)
Clinique de chirurgie pleuro-pulmonaire (Laennec)	MATHEY (J.)
Clinique endocrinologique (Pitié)	DECOURT (J.)
Clinique de Génétique médicale (Enfants-Malades)	LAMY (M.)
Clinique gynécologique (Broca)	HUGUIER (J.)
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques (Saint-Louis)	DEGOS (R.)
Clinique des maladies des Enfants (Enfants-Malades)	TURPIN (R.)
Clinique des maladies infectieuses (Claude-Bernard)	MOLLARET (P.)
Clinique des maladies mentales et de l'encéphale (Sainte-Anne)	DELAY (J.)
Clinique des maladies métaboliques (Necker)	HAMBURGER (J.)
Clinique des maladies du sang (Broussais)	MARCHAL (G.)
Clinique des maladies du système nerveux (Salpêtrière)	CASTAIGNE (P.)
Cliniques médicales — Broussais	MILLIEZ (P.)
Broussais	LENÈGRE (J.)
Cochin	BROUET (G.)
Hôtel-Dieu	BARIÉTY (M.)
Lariboisière	SÈZE (S. de)
Pitié	DREYFUS (G.)
Saint-Antoine	KOURILSKY (R.)
Saint-Antoine	BOUDIN (G.)
Clinique d'hydrologie et de climatologie (Bichat)	DEBRAY (Ch.)
Clinique médicale infantile de pédiatrie sociale (Enfants-Malades)	MARIE (J.)
Clinique médicale propédeutique (Broussais)	JUSTIN-BESANÇON (L.)
Clinique médico-sociale du diabète sucré et des maladies de la nutrition (Hôtel-Dieu)	DEROT (M.)
Clinique de neuro-chirurgie (Pitié)	DAVID (M.)
Clinique neurologique (Salpêtrière)	GARCIN (R.)
Cliniques obstétricales — Baudelocque	LACOMME (M.)
Foch (Suresnes)	MERGER (R.)
Clinique obstétricale et gynécologique (Port-Royal)	VARANGOT (J.)
Clinique ophtalmologique (Hôtel-Dieu)	RENARD (G.)
— — (Cochin)	OFFRET (G.)
Clinique oto-rhino-laryngologique (Lariboisière)	AUBRY (M.)
Clinique de pédiatrie et de puériculture (Saint-Vincent-de-Paul)	N...
Clinique de pneumo-phtisiologie (Laennec)	BERNARD (E.)
Clinique de neuro-psychiatrie infantile (Salpêtrière)	MICHAUX (L.)
Clinique de rhumatologie médicale et sociale (Cochin)	COSTE (F.)
Clinique stomatologique (Salpêtrière)	DECHAUME (M.)
Clinique thérapeutique chirurgicale (Vaugirard)	ROUX (M.)
Clinique thérapeutique médicale (Saint-Antoine)	LEMAIRE (A.)
Clinique toxicologique	GAULTIER (M.)
Clinique urologique (Cochin)	ABOULKER (P.)
Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique	PADOVANI (P.)
Séméiologie médicale	DOMART (A.)
Séméiologie et clinique chirurgicales	POILLEUX (F.)
Séméiologie traumatique et orthopédique	JUDET (R.)
Clinique urologique (Necker)	COUVELAIRE (R.)
Hygiène et clinique de la première enfance (Trousseau)	N...

b) Professeurs à titre personnel :

Hydrologie et climatologie	GIBERTON (A.)
Maladies infectieuses	BASTIN (R.)
Médecine	AZERAD (E.)
	BOUR (H.)
	LAMBLING (A.)
	LHERMITTE (F.)
	PEQUIGNOT (H.)
	PERRAULT (M.)
	SIGUIER (F.)
	WORMS (R.)
Oto-Rhino-Laryngologie	MADURO (R.)
Pneumo-Phtisiologie	KREIS (B.)
Rhumatologie	DELBARRE (F.)

II. — PROFESSEURS SANS CHAIRE, PROFESSEURS AGRÉGÉS ET MAITRES DE CONFÉRENCES - AGRÉGÉS

	MM.
Anatomie	CABROL (C.) COUINAUD (C.) GILLOT (C.) HUREAU (J.)
Anatomie pathologique	GAUTHIER-VILLARS (Mlle P.) pr. s. ch. ABELANET (R.) CHOMETTE (G.) GOUYGOU (Ch.), pr. s. ch. NEZELOFF (Ch.) ORCEL (L.) PAILLAS (J.)
Anesthésiologie	N. du BOUCHET (Mme) KERN (E.) VOURC'H (G.)
Bacteriologie	BARBIER (P.) pr. s. ch. CHRISTOL (D.) DAGUET (G.) LE MINOR (L.) TOURNIER (P.)
Biochimie médicale	BAULIEU Et. m. conf. BOURILLON (R.) CARTIER (P.) pr. s. ch. CORNILLOT (P.) DREYFUS (J.-Cl.) GONNARD (P.) JEROME (H.) KRUH (J.) LEGRAND (J.-Cl.) NORDMANN (J.)
Biologie appliquée à l'Education Physique et aux Sports	PLAS (F.)
Biologie médicale	BENHAMOU (J.-P.) BOIVIN (P.) HARTMANN (L.) pr. s. ch.
Carcinologie	BOIRON (M.) DENOIX (P.) MATHE (G.) SELIGMANN (M.)
Cardiologie	HATT (P.-Y.)
Dermato-Syphiligraphie	CIVATTE (J.) DUPERRAT (B.) HEWITT (J.) TOURAINE (R.)
Electro-Radiologie	HEITZ (F.) m. conf. LEDOUX-LEBARD (G.)
Embryologie	ROUX (Ch.)
Hématologie	BESSIS (M.) BILSKI-PASQUIER (G.) DAUSSET (J.) DUHAMEL (G.)
Histologie	COUJARD (R.), pr. s. ch. DA LAGE MAROIS (M.) RACADOT (J.) SCHRAMM (B.)

	MM.
Hydrologie	BESANÇON (F.) CORNET (A.)
Hygiène	BLANCHER (G.) CORRE-HURST (Mme L.) ROUSSEL (A.) SAPIN-JALOUSTRE (H.)
Maladies infectieuses	DUPONT (V.) LISSAC (J.) RAPIN (M.)
Maladies métaboliques	ANTOINE (B.) CROSNIER (J.) RICHET (G.) SEBAOUN (J.)
Médecine légale	BOURGUIGNON (A.) FOURNIER (E.) GUENIOT (M.) HADENGUE (A.)
Médecine du travail	ALBAHARY (C.)
Neuro-chirurgie	PERTUISET (B.)
Neuro-Psychiatrie	CAMBIER (J.) CATHALA (H.) ESCOUROLLE (R.) GAUTIER (J.-Cl.) LAPRESLE (J.) LEREBOULLET (J.) PICHOT (P.) TARDIEU (G.)
Obstétrique	GRANJON (A.) HERVET (E.) LE LORIER (G.) LEVY (J.) LEWIN (D.) MUSSET (R.) ROBEY (M.) SENEZE (J.) SUREAU (C.) TCHOBROUTSKY (Mme C.) THOYER-ROZAT (J.)
Ophtalmologie	AUVERT (Mme B.) BRÉGEAT (P.) DUBOIS (A.) FONTAINE (Mme M.) SARAUX (H.)
Orthopédie	DUPARC (J.) MAURER (P.) MEARY (R.) POSTEL (M.) RAMADIER (J.)
Oto-rhino-Laryngologie	DEBAIN (J.) PIALOUX (P.) SERGENT (H.)
Parasitologie	GOLVAN (Y.) HO THI SANG (Mlle) LAPIERRE (J.)

	MM.
Pathologie chirurgicale	BARCAT (J.) BINET (J.-P.) BLONDEAU (Ph.) CERBONNET (G.) CHATELIN (C.-L.) DAUTRY (P.) DEMIRLEAU DUBOST (Cl.) FAUREL (J.) FLABEAU (F.) GALEY (J.-J.) GARBAY (M.) GARNIER (H.) GAUDART-d'ALLAINES (Cl. de) GERMAIN (A.) LATASTE (J.) LOYGUE (J.) MAILLARD (J.-N.) MERCADIER (M.) NATALI (J.) PELLERIN (D.) PERROTIN (J.) PREMONT (M.) ROBERT (H.) THOMERET (G.) VAYSSE (J.)
Pathologie exotique	SCHNEIDER (J.)
Pathologie expérimentale	BERTHAUX (P.) COTTENOT (Fr.) LŒPER (J.) Pr. s. ch. MAURICE (J.) MIKOL (Cl.) PAUPE (J.-R.)
Pathologie médicale	ACAR (J.) AUQUIER (L.) AUSSANNAIRE (M.) BEAUMONT (J.-L.) BERNIER (J.-J.) BOUVIER (J.) BOUVRAIN (Y.) BRISSAUD (H.) BROCARD (H.) BUGE (A.) CANIVET (J.) CARLOTTI (J.) CATINAT (J.) CHRÉTIEN (J.) CLOAREC (M.) COBLENTZ (B.) CONTAMIN (F.) COURY (C.) DEBRAY (J.) ÉTIENNE (J.-P.) FREZAL (J.) FRITEL (D.) FUNCK-BRENTANO (J.-L.) GRIVAUX (M.) HAZARD (J.) HENNEQUET (A.) HIMBERT (J.) HOUSSET (E.) LAGRUE (G.) LESOBRE (R.) LEVEQUE (B.) MACREZ (C.) MOREAU (L.) NENNA (A.) NICK (J.) POULET (J.) ROYER (P.) TCHERDAKOFF (Ph.) THIBAULT (Ph.) TOURNEUR (R.) VILLIAUMEY (J.) WOLFROMM (R.)

	MM.
Pédiatrie-Puériculture	ALAGILLE (D.) ALISON (J.) CANLORBE (P.) GORIN (R.) LAFOURCADE (J.) LEPERCQ (G.) LESTRADET (H.) MALLET (R.) MANDE (R.) MINKOWSKY (A.) MOZZICONACCI (P.) POLONOVSKI (C.) REY (J.) RIBIERRE (M.) ROSSIER (A.) VIALATTE (J.)
Pharmacologie	BOISSIER (J.) LECHAT (P.)
Physiologie	BARRES (G.) DURAND (J.) GIRARD (Fr.) m. conf. HUGELIN (A.) LAURENT (D.) SCHERRER (J.) pr. s. ch. VASSEUR (B.)
Physique médicale	CHANTEUR (J.) COURSAGET (J.) GREMY (F.) m. conf. MILHAUD (G.) PAGÈS (J.-Cl.) PELLERIN (P.) ROUCAYROL (J.-C. pr. s. ch. TUBIANA (M.) m. conf.
Pneumo phtisiologie	DECROIX (G.) ISRAEL (L.) MEYER (A.) RENAULT (P.) SORS (Ch.)
Psychiatrie infantile	DENIKER (P.) DUCHE (D.) FLAVIGNY (H.)
Radiologie médicale	DUBOST (J.) LEFEBVRE (J.) MICHEL (J.-R.)
Rhumatologie	MASSIAS (P.)
Stomatologie	CAUHEPE (J.) CERNEA (P.) CHAPUT (Mme A.) m. c. agr. CREPY (Cl.) FLEURY (R.) GRELLET (M.)
Thérapeutique	CHASSAGNE (P.) FOUET (P.) LABET (R.) MARCHE (J.)
Urologie	AUVERT (J.) MOULONGUET (A.) QUENU (L.)

III. — PROFESSEURS SANS CHAIRE ET AGRÉGÉS CHARGÉS DE COURS DE CLINIQUE ANNEXE

à titre permanent.

	MM.
Anatomie	DEBEYRE (J.)
Clinique chirurgicale	VERNE (J.-M.)
Clinique médicale	RAMBERT (P.) THIEFFRY (S.)
Clinique obstétricale	GRASSET (J.) MAYER (M.) MORIN (P.)
Clinique ophtalmologique	DESVIGNES (P.)
Clinique pédiatrique et puériculture	LAPLANE (R.)
Clinique psychiatrique	BARUK (H.)
Clinique urologique	KUSS (R.)

IV. — PROFESSEURS DÉTACHÉS DANS LES UNIVERSITÉS ÉTRANGÈRES

Bactériologie	HAUDUROY (P.) Pr. s. ch.
Pathologie chirurgicale	RUDLER (J.) Pr. s. ch.

V. - CHARGÉS DE COURS D'HYGIÈNE SCOLAIRE ET UNIVERSITAIRE

BOLTANSKI (E.)
LAUNAY (C.)

Secrétaire général de la Faculté	M. LENA (J.)
Conseiller administratif	Mlle CHAINTREUIL (G.)
Conservateur en Chef de la Bibliothèque Conservateur du Musée d'Histoire de la Médecine	M. le Docteur HAHN (A.)
Conservateurs	Mlles DUMAITRE (P.), LE NOIR (G.), QUIÉVREUX (E.)
Bibliothécaires	Mmes CONTET (J.), FORGET (F.), Mlle LAURENT (H.), Dr SCHILLER (J.)

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0030

A Monsieur le Professeur A. DOGNON

qui a bien voulu accepter la présidence de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

Si l'on fait passer un courant électrique à travers une membrane séparant deux solutions conductrices, on peut mesurer dans certaines conditions un transport de solvant à travers la membrane : c'est le phénomène d'électro-osmose. Le déplacement a lieu en général vers la cathode.

Ce phénomène trouva au début du siècle une interprétation dans le cadre de la théorie de la double couche, due à Helmholtz : à l'interface liquide - paroi, se forme une double couche de charges électriques, telle que l'ensemble soit neutre. La partie de la double couche formée des ions du liquide est susceptible de se mettre en mouvement sous l'action d'un champ électrique, entrainant par viscosité une certaine masse solvant qui les entoure. On aboutit ainsi à un passage du solvant à travers la membrane.

Cette théorie reçut tous les apports dus au développement de la théorie des ions : traitement de la couche diffuse par Gouy, introduction de la conductivité et de la mobilité des ions par Von Smoluchowski, introduction des résultats de la théorie de Debÿe et Hückel.

Cependant, l'électroosmose restait un phénomène d'importance très secondaire. La théorie semblait rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux. Par ailleurs l'absence de critères dans la définition des expériences ne permettait pas d'obtenir des faits contradictoires suffisamment significatifs.

Il n'en est plus de même depuis quelques années. Les progrès de la Biologie et de la Physico-Chimie ont amené les chercheurs à s'intéresser à plusieurs phénomènes dans lesquels l'électroosmose joue un rôle, en particulier l'électrophorèse, le comportement des gels, des membranes et des résines échangeuses d'ions.

Nous sommes donc actuellement en présence de résultats d'origines très diverses. Certains auteurs se sont référés essentiellement à la théorie classique. D'autres ont mis en lumière les difficultés que cette théorie rencontre en face de certains résultats expérimentaux bien définis, et en donnent une interprétation fondamentalement différente.

Le but de cette étude est de présenter l'ensemble des travaux effectués sur l'électroosmose, d'en souligner les résultats positifs, les contradictions et les insuffisances et de suggérer quelques types d'expérimentations qui permettraient soit de trancher clairement entre les positions, soit de fournir des données expériemntales satisfaisantes. On pourrait ainsi espérer arriver à l'élaboration de conclusions claires dans ce domaine qui prend de l'importance dans plusieurs branches de la Biologie et de la Physico-Chimie, tant dans leurs techniques que dans leurs recherches fondamentales.

LA THEORIE DE LA DOUBLE COUCHE ET SES DEVELOPPEMENTS

La théorie de la double couche est celle qui est appliquée classiquement à l'étude de l'électroosmose et, de façon plus générale, aux phénomènes électrocinétiques (potentiels d'écoulement, électrophorèse, électrocapillarité, etc...).

C'est Helmholtz (11) qui en 1879 l'appliqua à l'étude de l'électroosmose, à la suite des premiers résultats quantitatifs de Wiedemann en 1852 et de Quincke en 1860.

Les développements ultérieurs, pour importants qu'ils aient été, n'ont fait que perfectionner les conceptions d'Helmholtz d'où le nom de "théorie d'Helmholtz" attribué de façon commune à la théorie qui attribue l'origine des phénomènes d'électroosmose à la présence d'une double couche de charges électriques.

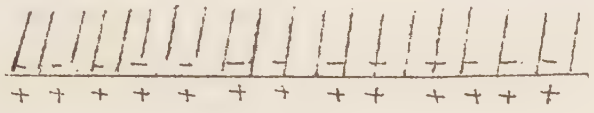
La double couche d'Helmholtz

L'idée origina est qu'à l'interface de deux phases existent deux couches en regard l'une de l'autre, formées de charges électriques de signes opposés, à la manière d'un condensateur.

Dans le cas de l'électroosmose, l'une des phases (la paroi) est fixe, tandis que l'autre (le liquide) est mobile. Les charges de la paroi induisent dans le liquide qui la baigne des charges de signe opposé. Soumis à un champ électrique, les charges constituant le plan mobile liquide se déplacent sous l'action du champ et entrainent par viscosité

les molécules voisines. Le phénomène doit pouvoir être décrit en tenant compte du champ électrique appliqué, de la viscosité du liquide et de la géométrie de la paroi. Il est clair que le grand nombre de canaux constituant une membrane augmente considérablement la surface le long de laquelle se manifeste le phénomène, et l'on obtient ainsi un déplacement de liquide qui peut devenir important.

Ce fut Perrin (17) en 1904 qui, à la suite de ses travaux sur la constante diélectrique, proposa l'image représentative d'un condensateur plan parallèle à surfaces infinies placées à la distance d l'une de l'autre dans un milieu de constante diélectrique ε .



La distribution des charges en présence est alors déterminée par l'équation classique de Poisson :

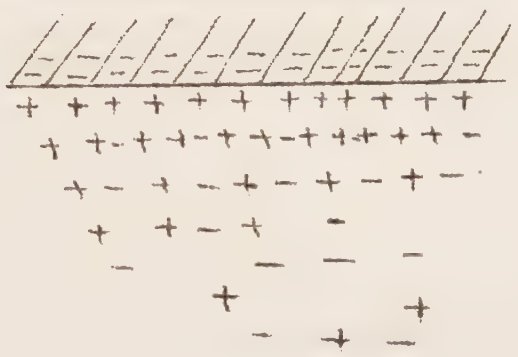
$$\Delta \Psi = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon}$$

dans laquelle Δ est le symbole du laplacien, Ψ le potentiel existant entre les deux surfaces, ρ la densité des charges électriques.

La couche diffuse de Gouy-Chapman.

Dans la théorie précédente les charges du liquide sont supposées uniformément réparties sur un plan. En réalité ces points matériels se répartissent en épaisseur suivant une certaine distribution. Cette distribution qui est homogène au sein du liquide, se modifie au voisinage de la paroi sous l'influence des charges de celle-ci. Il se produit une certaine accumulation des charges le long de la paroi qui ne se fait pas suivant un plan idéal comme le suggère l'image d'un condensateur, mais possède une certaine épaisseur et un gradient de concentration. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la paroi, des charges de même signe que celle-ci apparaissent dans la solution, assurant l'électroneutralité

de l'ensemble. A une certaine distance, la distribution est redevenue homogène et égale à celle qui existe au sein de la solution. Gouy (9) en 1910 et Chapman décrivirent indépendamment la couche diffuse en admettant que la distribution des ions est régie par la relation de Boltzmann; la concentration n_i des ions i au point où le potentiel existant est ψ, est fournie par la relation :



$$n_i = n_{io} \exp(-z_i e \psi / kT)$$

où n_{io} est la concentration au point où $\psi = 0$, z_i la valence de l'ion i, e la charge unité, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

On peut alors développer les calculs, mais les valeurs trouvées sont trop fortes. Par exemple pour une solution normale d'un électrolyte 1 - 1 la capacité calculée du condensateur équivalent serait de 200 μF/cm^2 alors que la valeur mesurée est dix fois moindre. De même une solution à 0,1 N et un potentiel liquide paroi de 200 mV conduiraient à une concentration le long de la paroi équivalente à 300 N.

On peut remédier à ceci en tenant compte des dimensions réelles des ions, et non plus en les assimilant à des points matériels. Ce fut la correction proposée par Stern.

Le modèle de Stern :

Du fait que les ions possèdent une certaine taille non négligeable, la première couche d'ions du liquide se trouve à quelques angstroems du plan de la paroi. La chute de potentiel et la baisse de concentration qui en résulte sont alors suffisant pour que l'on puisse considérer le reste des ions comme des points matériels.

Le modèle de Stern (24) revient donc à considérer que le plan des charges du liquide se trouve à une distance d de la paroi, et n'est pas appliquée contre la paroi elle-même. A partir de ce plan, la couche

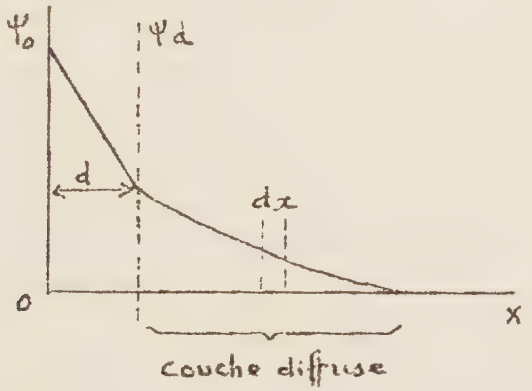
diffuse se développe comme précédemment. Le potentiel se divise en potentiel de la couche diffuse appelé potentiel ζ, et en potentiel du "condensateur moléculaire".

La capacité de l'ensemble C_t est la somme de celle de la couche diffuse C_d et de celle du condensateur moléculaire C_m que l'on considère comme placées en série.

$$C_t = \frac{C_m \, C_d}{C_m + C_d}$$

C_m est pratiquement constant, tandis que C_d dépend de la concentration de la solution.

Le potentiel ζ qui résulte de la structure même de la double couche, gouverne tous les phénomènes électro-cinétiques, tandis que le potentiel ψ_d qui fixe en quelque sorte la première couche d'ions, n'intervient pas dans la cinétique elle-même.



C'est ainsi que la vitesse, le débit d'électro-osmose et la pression P hydrostatique qui équilibre le flux d'électroosmose s'expriment en fonction du potentiel ζ. De même, les autres phénomènes électrocinétiques comme l'électrophorèse, les potentiels d'écoulement, etc...

Calcul de la vitesse d'électroosmose :

Au bout d'un certain temps après l'établissement du courant, les forces électriques entraînant les ions sont équilibrées par les forces de friction de ceux-ci contre les molécules de solvant, et l'on arrive à un état stationnaire. Chaque filet de liquide d'épaisseur dx se déplace

alors avec une vitesse uniforme parallèlement à la paroi. L'égalité des deux forces s'exprime par l'équation :

$$dx\, E \rho = \eta \frac{d^2 v}{dx^2} dx$$

où E est le champ, ρ la densité des charges électriques, η le coefficient de viscosité, v la vitesse à la distance x de la paroi.
En introduisant l'équation de POisson, on obtient :

$$-\frac{E \xi}{4\pi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \eta \frac{d^2 v}{dx^2}$$

(ici le Laplacien ne s'applique qu'à une seule variable : x).

Pour l'ensemble du liquide x varie de 0 à ∞ ; Pour $x = \infty$, $\psi = 0$ et $\frac{dv}{dx} = 0$.

Si on appelle vitesse d'électroosmose la vitesse du liquide à une distance assez grande de la paroi, il vient :

$$V_E = \frac{E}{4\pi} \int_0^{\zeta} \frac{\xi}{\eta} d\psi$$

De plus, si ξ et η sont considérées comme des constantes, l'expression de la vitesse devient :

$$V_E = \frac{\xi E}{4\pi \eta} . \zeta$$

Cependant, il ne faut pas oublier que les notions de constante diélectrique et de viscosité sont des grandeurs moyennes. On ignore encore si la notion reste valable aux distances intermoléculaires, et la façon dont varient ξ et η en fonction des coordonnées d'espace.

Calcul débit d'électroosmose.

Si S est la section d'un capillaire, le volume déplacé par seconde (ou débit d'élect osmose) à travers ce capillaire est :

$$D = S . v_E = \frac{S \xi E}{4\pi \eta} \zeta .$$

Ceci suppose que l'ensemble du liquide se déplace à la même vitesse dans le capillaire, ce qui n'est vrai qu'en dehors des couches diffuses, au centre du capillaire.

Dans la couche diffuse, la vitesse est inférieure, et il y a un gradient de vitesse entre le plan d où la vitesse est nulle et la fin de la couche diffuse où la vitesse est celle du centre du capillaire. L'hypothèse n'est donc possible que si le diamètre du capillaire est grand par rapport à l'épaisseir de la d couche diffuse, soit supérieure à 1 μ.

On peut appliquer la loi d'Ohm au conducteur représenté par le capillaire rempli de liquide conducteur en écrivant :

$S.E = \frac{1}{\lambda} . i$, où λ est la conductivité spécifique du liquide et i le courant qui passe à travers le capillaire. D'où :

$$D = \frac{\varepsilon \zeta \ i}{4 \pi \eta \lambda}$$

En retenant la condition que le diamètre des pores soit grand par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse, Von Smoluchowski (22) montra que l'expression du débit est valable pour un milieu poreux quelconque et acheva ainsi le développement de la théorie classique.

Cependant l'expression précédente n'est pas entièrement correcte du fait que la conductivité de la solution est plus grande au voisinage des parois en raison de l'accumulation des ions.

Ce phénomène peut devenir important surtout aux faibles concentrations. On doit alors écrire :

$$SE \lambda + CE \lambda_s = i$$

Où C est la circonférence du capillaire et λ_s la conductivité de surface. L'expression de D devient :

$$D = \frac{\varepsilon \zeta \ i}{4 \pi \eta \left(\lambda + \frac{C \lambda s}{S} \right)}$$

Plus tard Overbeek et Wijga (16) montrèrent que le résultat de Von Smoluchowski n'avait de valeur que si la conductivité de surface était négligeable.

Calcul de la Pression :

Si le compartiment vers lequel se déplace le liquide est fermé par un manomètre (le montage le plus simple utilise le liquide déplacé lui-même), à l'état de régime la pression hydrostatique mesurée par le manomètre produit un reflux qui compense exactement le flux d'électro-osmose.

On peut calculer cette pression en appliquant la loi de Poiseuille à un capillaire de longueur l :

$$D = \frac{\pi P R^4}{8 \eta l} = \frac{\pi R^2 \varepsilon \zeta E}{4 \pi \eta}$$

d'où $$P = \frac{2 \varepsilon El}{\pi R^2} = \frac{2 \varepsilon il \cdot \zeta}{\lambda \pi^2 R^4}$$

Moyennant les conditions précédentes, l'extension de la formule à un milieu poreux quelconque est possible.

Electroosmose en système clos

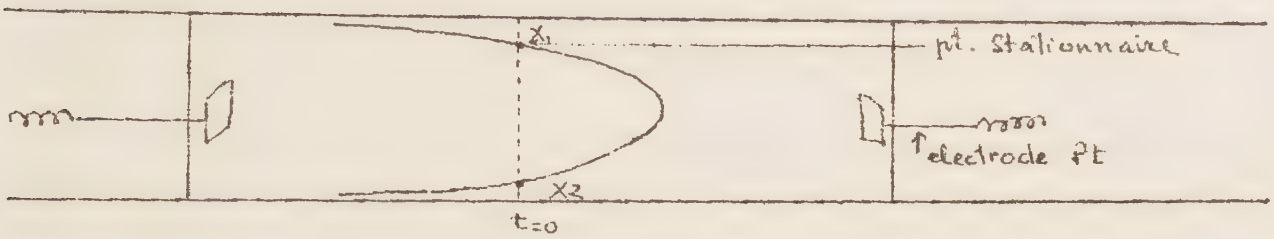
Ce phénomène a été mis en évidence à la suite d'étude sur l'électrophorèse, et fut utilisé par Ellis (7) dès 1911.

On peut étudier au microscope des particules de diamètre de l'ordre du μ en suspension dans un liquide et soumises à l'action d'un champ électrique. Il s'y surajoute une migration du liquide par électroosmose et phénomène observé est la résultante des deux mouvements.

Si le système est clos, le phénomène se complique. Le liquide, sous l'action de l'électroosmose seule tend à se déplacer vers l'une des électrodes, engendrant une différence de pression entre les deux extrémités du compartiment. Il se crée alors un reflux, et l'ensemble suit

la loi des écoulements laminaires.

Il est clair que le flux de liquide à travers une section du compartiment est nul, bien que le liquide se déplace continuellement. Dans le cas où le compartiment est un cylindre, le reflux se fait vers le centre du compartiment tandis que l'électroosmose prédomine le long des parois.



Allure de la courbe de déplacement du liquide par électroosmose en cellule close.

On peut calculer la vitesse de déplacement du liquide en un point de la section du compartiment en appliquant la loi de Poiseuille qui régit les écoulements laminaires.

Pour un compartiment en forme de cylindre la vitesse à une distance a de l'axe du cylindre est la somme de la vitesse d'électroosmose et de la vitesse de reflux.

$$v = v_E - C\,(a^2 - r^2)$$ r étant le rayon du cylindre.

C est une constante qu'on détermine en écrivant que le flux total à travers une section est constamment nul :

$$2\,rvdr = 0 \quad \text{ou} \quad C = \frac{2v_E}{a^2}$$

soit :

$$\frac{v}{v_E} = \frac{2r^2}{a^2} - 1$$

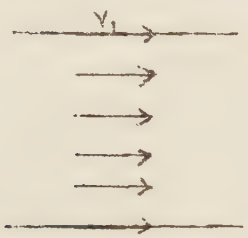
Près de la paroi r = a et $v = v_E$, tandis que près de l'axe du cylindre $v = -v_E$

La vitesse s'annule pour $2r^2/a^2 = 1$ soit pour $r = 1/2\ a\sqrt{2}$.

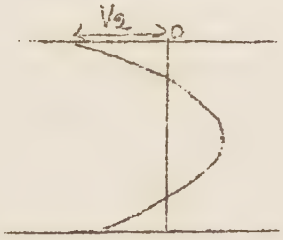
A cette distance de l'axe on a un point stationnaire en tenant compte du seul mouvement dû au phénomène d'électroosmose. Par conséquent, à cette distance calculée la vitesse de migration mesurée pour les particules est la vitesse propre d'électrophorèse.

Pour une cellule rectangulaire infiniment large et d'épaisseur d, les calculs de Von Smoluchowski montrent que la distance h de la paroi à laquelle se trouve le point stationnaire est : h = 0,212 d. Pour une cellule de dimensions finies, des corrections doivent être apportées.

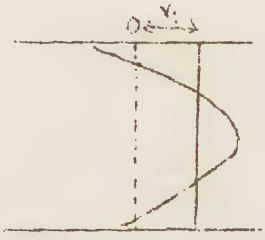
Dans une thèse récente Mme Baruch-Weill applique cette méthode de mesure à l'étude de la stratification des particules de silice broyée. Dans le cas où les particules sont de même nature que celle de la paroi, le rapport de la vitesse d'électrophorèse $v_1 = \frac{2\zeta}{6\pi\eta}$ (Hückel) à celle d'électroosmose $v_2 = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta}$ (Smoluchowski) est de 4/6, si les hypothèses sur le potentiel sont correctes. La parabole se déplace effectivement, mais la valeur obtenue ne correspond pas à valeur théorique attendue.



Electrophorèse seule (théorique)



Electroosmose + reflux



Electroosmose + Reflux + Electrophorèse

Du point de vue de l'électroosmose, il ressort de l'étude du phénomène les points suivants :

- Une électroosmose produite en compartiment clos conduit à un déplacement de liquide dont les lois de déplacement ne s'expliquent à l'heure actuelle que par l'influence directe de la paroi sur le liquide.

- Le phénomène étudié conduit à penser que les phénomènes d'électroosmose et d'électrophorèse dérivent de l'existence du potentiel électro-

cinétique et obéissent aux mêmes lois. La vitesse d'électrophorèse se mesure directement aux points stationnaires calculés. Inversement cette méthode permet de mesurer la vitesse d'électroosmose.

- Il semble que le pH joue un rôle important comme le montrent les résultats obtenus par Mme Baruch-Weill et précédemment par Rutgers et de Smet (18).

- Le montage expérimental est délicat, car il faut remplir toutes les conditions. En fait, on possède peu de résultats expérimentaux et à l'heure actuelle la masse des études entreprises n'a pas encore abouti à rendre compte des caractéristiques de la migration électrophorétique en fonction de celles du système : pH, nature du solvant et des ions, nature des parois et des particules, etc...

L'électroosmose à travers les membranes échangeuses d'ions.

L'étude du transport des liquides à travers les membranes échangeuses d'ions débuta vers 1950 quand Schmid (21) proposa le premier modèle susceptible de rendre compte de leur comportement.

L'hypothèse de départ est que la membrane séparant deux solutions d'électrolyte est au moins partiellement ionisée, ce qui ne peut surprendre de la part des solides poreux ioniques que sont les résines échangeuses d'ions. Un groupement ionique positif ou négatif reste fixé sur la matrice solide dont il fait partie, tandis qu'un groupement de signe opposé va pouvoir se mettre en solution et donc se mouvoir librement. Suivant le signe positif ou négatif du groupement fixé à la paroi, on obtient des résines échangeuses d'anions ou de cations.

On possède ainsi une membrane dont la paroi est chargée positivement ou négativement, et dont on peut faire varier la densité de charge en modifiant la proportion des constituants chimiques. En particulier pour un corps donné, la densité de charge est inversement proportionnelle à sa teneur en eau.

Le phénomène invoqué ici n'est donc plus une électrisation de contact plus ou moins hypothétique mais la présence d'une distribution

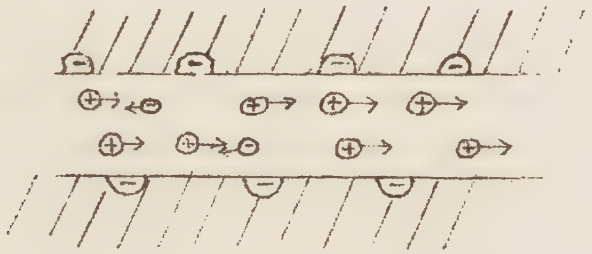
de charges ioniques mesurables et modifiables suivant les nécessités expérimentales.

En pratique la résine est mise un temps suffisamment long en équilibre avec la solution d'électrolyte. Si celle-ci ne contient qu'un électrolyte 1-1 (pour la commodité du raisonnement), au bout de ce temps d'équilibre, il est clair qu'au voisinage de la paroi les ions opposés au signe de celles-ci (counter-ions) seront tous de même nature.

Prenant en exemple une résine échangeuse de cations en présence d'une solution de ClNa, au bout d'un certain temps on trouvera au voisinage de la paroi négative :

- surtout des ions Na^+ assurant l'électroneutralité des charges (-) de la paroi,

- très peu d'ions Cl^- de même signe que la paroi (co-ions). On ne trouve ces ions constitutifs de la solution que dans la mesure où les pores de la membrane sont assez larges. Les ions de même signe que la paroi sont littéralement chassés par la présence des charges de celle-ci. On appelle ce phénomène le phénomène d'exclusion de Donnan. En pratique, ce phénomène permet d'introduire une simplification en réduisant le nombre d'ions de nature différente, c'est à dire le nombre de paramètres du système.



On se trouve en présence d'une double couche réelle, et les auteurs se réfèrent explicitement à la théorie d'Helmholtz.

Sur la base de ce modèle, Spiegler (23) développa une théorie formelle appuyée sur la base des principes de la Thermodynamique des processus irréversibles que Schmid (21) puis Schlögl (20) avaient déjà introduits dans l'étude des membranes.

Les ions mobiles sont soumis à un certain nombre de forces. Sous l'action du champ établi entre les électrodes, ces ions se déplacent et entrainent avec eux le solvant qui les entoure.

Les hypothèses de départ sont qu'à l'état de régime, le flux d'ions produit par chaque force lui est directement proportionnelle et que la force résultante sur chaque ion est la somme des forces appliquées.

Ces forces, exprimées en terme de gradient, sont les forces électriques, les forces de pression (lorsqu'elles existent) et les forces de diffusion.

On peut écrire ainsi l'équation du flux de particules connaissant leur concentration.

A ces forces, sont opposées les forces de frottement dues à la viscosité de la solution.

Ces équations sont susceptibles d'être mises sous une forme générale telle que l'a écrite Onsager. En partant des équations classiques d'Onsager, Spiegler (23) arrive à exprimer le débit d'électroosmose en fonction des forces connues du système, de la viscosité et de la concentration des ions. En somme, il aboutit à établir la fonction de transfert d'une solution à travers une membrane dans les conditions où il y a électroosmose. (a)

Le mérite de ce travail est d'avoir établi un traitement thermodynamique de la question des échanges à travers une membrane. Il devint le support théorique de toute une série de travaux sur les transports d'ions et de solvant à travers les résines échangeuses d'ions.

C'est ainsi que Winger, Ferguson et Kunin (29) avaient constaté que le transport d'eau croissait alors que la mobilité de l'ion décroissait. Ceci est en accord avec le fait que l'entrainement d'eau croit avec le coefficient de frottement qui est précisément à l'origine de la faible vitesse de l'ion.

(a) Pour le développement mathématique de la question, se reporter directement à la publication de Spiegler.

Stewart et Graydon (25) étudiant une série de membranes de capacité différente (la "capacité" d'une membrane étant définie en milliéquivalent par gramme d'extrait sec), constatèrent que le transport d'eau croit avec la capacité d'échange de la membrane et décroit lorsque le diamètre des pores augmente.

Les auteurs observèrent un écart maximum de 25 °/₀ entre les valeurs théoriques et expérimentales obtenues au cours d'une série d'expériences portant sur dix membranes différentes.

Les travaux de McKay et Meares (15) confirmèrent ces résultats l'année suivante. Cependant, ils notèrent que les phénomènes n'étaient pas stables au début, et que la durée de stabilisation pouvait parfois atteindre une heure.

Par ailleurs pour expliquer l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques aux différentes concentrations, ils tiennent compte de la constitution de la membrane qu'ils représentent comme une série de capillaires tortueux et non rectilignes. L'écart provient alors de ce que la charge d'espace n'est pas régulièrement répartie le long des capillaires tortueux.

A cette critique, ils en ajoutent deux autres :

- l'une concerne les solutions productrices de couches d'adsorption pertubatrices à l'interface liquide - membrane, ce qui change les hypothèses.

- l'autre concerne les changements de viscosité de la solution du fait de l'accumulation des ions au voisinage de la paroi, phénomène dont on ignore tout. La viscosité utilisée dans les calculs est une viscosité macroscopique d'origine statistique.

Sabrahmanyan (19) poursuit et confirme à son tour le travail de Mackay et Meares. Il propose une équation dans laquelle il introduit la conduction spécifique de la solution. L'accord est bon entre les résultats expérimentaux et la théorie mais aux fortes concentrations seulement.

Carr, Mc Clintock et Sollner (3) utilisant des membranes de col-

lodion de porosité différentes et sélectives pour les cations retrouvent les résultats antérieurs.

Ils précisent la notion de "membrane parfaite" pour laquelle l'interprétation théorique est la plus aisée. Une telle membrane est constituée de groupements ioniques d'une seule nature et de répartition volumique homogène. Mise en équilibre avec un électrolyte 1-1, un seul ion assure le transport du courant en vertu de l'exclusion de Donnan. Or, le nombre de ces ions est égal à celui des charges de la paroi (principe d'électroneutralité) ce qui fixe ce nombre indépendamment de la solution externe. Le courant obtenu est donc constant. C'est la teneur en eau constitutive de la membrane qui règle ce nombre, ainsi que le diamètre des pores. Si la membrane est trop poreuse (si les pores sont trop larges) une certaine quantité d'électrolyte traversera la membrane et fera varier la valeur du courant mesuré. Pour une certaine teneur en eau, l'électrolyte ne passe pas, et l'on a véritablement une membrane "parfaite" strictement perméable.

En pratique, on ne peut donc comparer que les expériences dans lesquelles le comportement des membranes se rapproche de celui de la membrane parfaite, c'est à dire :

- celles où la solution est peu concentrée (forte électroosmose) et est constituée soit d'un seul ion échangé, soit d'un ion échangé beaucoup plus mobile que tous les autres.

- celles où la quantité de solvant et lenombre d'ions transportés sont mesurés, afin de connaître dans tous les cas le rapport solvant/ion pour chaque espèce d'ion.

A l'aide de mesures faites sur LiCl et KCl les auteurs montrent que le rapport des mobilités Li/K = 2 est constant pour chaque membrane étudiée, et confirment les résultats précédents en montrant que le comportement du lithium est lié à sa faible mobilité qui est environ la moitié de celle du potassium.

Tout ce travail est fait à courant constant.

Les valeurs des nombres d'hydratation trouvés au cours de ces

études par les différents auteurs se répartissent ainsi :

$K = 7,0 \pm 0,1$ $\quad$ $Li = 13,5 \pm 0,1$ $\quad$ $Na = 4 - 15$ (8 - 19 pour Yawataya)

Hellfrich (10), réunissant l'ensemble des points connus à ce jour, traite dans un ouvrage récent de l'ensemble de la question des échangeurs d'ions.

Il définit le transport du solvant dans une membrane échangeuse comme l'entrainement par friction des molécules de solvant par les molécules de l'ion de signe opposé à celui de la paroi, prédominant sur celui des ions de même signe qui sont en nombre beaucoup plus petit en vertu du principe d'exclusion. Il y a donc un courant de solvant de même sens que celui du déplacement des ions échangés. Ce courant dépend de la concentration des ions, du champ électrique appliqué et de la résistance mécanique de la membrane.

Si l'on prend comme système de référence la paroi de la membrane, l'ion échangé aura pour vitesse à l'état de régime la somme de sa vitesse par rapport au solvant et de la vitesse du solvant par rapport à la paroi. La conductivité de la membrane est ainsi augmentée par rapport à celle d'un ion en milieu immobile, conformément aux travaux d'Overbeek (16), Schmid (21), Spiegler (23).

Cette conductivité d'écoulement augmente avec la concentration des charges fixées de la membrane, avec la faible résistance mécanique de celle-ci, et avec la faible concentration de la solution (par diminution de l'action des co-ions).

On peut remarquer que cette conductivité d'écoulement est directement rattachée à la conductivité de surface de la théorie de Von Smoluchowski (22) appliquée aux capillaires. Le diamètre de la membrane étant ici beaucoup plus petit que celui des capillaires et voisin de l'épaisseur de la double couche, c'est l'ensemble du volume liquide contenu dans un pore qui est le siège du phénomène, et non pas seulement sa surface.

Hellfrich, tout en appliquant les résultats des travaux précédents basés sur les principes de la Thermodynamique des processus irréversibles de Schmid (21), Schlögl (20) et Spiegler (23) en donne une expression moins formelle et moins abstraite.

Les grandeurs usuelles (concentrations, flux, courants, etc...) sont les grandeurs rapportées à l'ensemble de la membrane , telles que les fournissent les mesures macroscopiques habituelles.

Deux grandeurs sont alors seulement nécessaires pour caractériser le comportement du volume de liquide contenu dans un "pore" de la membrane : la résistance mécanique (macroscopique) de la membrane, et le volume du pore.

Tout ceci suppose évidemment que l'ensemble des pores de la membrane soient de structure assez homogène. Il semble que cette hypothèse soit valable dans le cas des résines échangeuses de composition chimique très précise et de fabrication soignée que l'on possède actuellement.

La méthode de calcul des transports de liquide est alors valable dans le cas où les dimensions du pore sont beaucoup plus petites que celles de l'atmosphère ionique de Debye et HUckel (6) pour les charges fixes de la paroi, et ne permettent pas la formation de la double couche de Gouy, ce qui est le cas pour les résines. Ce modèle fut à l'origine proposé par Schmid (21).

En introduisant la conductivité spécifique de l'ion échangé, les calculs permettent d'écrire : $D_e = \frac{FX}{\rho_0 K}$

F : Faraday

X : nombre de charges fixes

ρ_0 : résistance mécanique

K : conductivité,

D_e étant le volume transféré par unité de courant ou "perméabilité électroosmotique".

Il y a une certaine dépendance entre X et K. Lorsque la concentration de la solution augmente, ρ_0 et K croissent cependant que D_e décroit.

La grandeur peut être mesurée à partir des potentiels d'écoulement.

Hellfrich signale les cas pratiques où certains effets négligés dans les hypothèses prennent de l'importance :

- l'hypothèse d'homogénéité de la structure de la membrane n'est pas toujours respectée.

- de fortes interactions entre les ions et la membrane peuevnt avoir lieu dans certains cas et modifier la distribution des charges supposées uniforme.

C'est le cas des ions ThO_2^+ qui modifient le signe de la paroi et sont la cause d'une véritable électroosmose négative.

- Certaines structures de membranes à pores très larges ne relèvent plus des mêmes calculs.

Enfin Hellfrich signale que les résultats expérimentaux ne sont pas suffisants pour confirmer quantitativement les équations proposées. Cependant, tous les aspects qualitatifs qu'elles suggèrent sont bien confirmés, et par de nombreux auteurs.

En conclusion à ce chapitre, le rôle déterminant de la paroi sur le comportement de la solution qui la baigne parait être établi. Le cas des résines échangeuses d'ions a été le plus développé, et l'on possède à l'heure actuelle une masse de résultats expérimentaux et théoriques permettant de mieux apprécier cette influence.

Dans le cas général, l'appréciation du rôle déterminant que peut avoir la paroi sur le mouvement de la solution qui la baigne est beaucoup moins bien précisée du fait du manque de résultats expérimentaux et du manque de connaissances approfondies sur la nature des parois utilisées.

Toutefois, une expérience comme celle utilisée par Mme Baruch-Weill semble conclure nécessairement au rôle déterminant de la paroi et ouvre la voie à toute une série de recherches.

Cependant, quelques points semblent prêter à discussion, particulièrement l'influence de la concentration, de la valeur du pH , de la nature et de la structure des parois.

Une telle étude critique sera faite après l'apport des autres théories qui exposent le phénomène d'électroosmose d'une façon différente.

LES TRAVAUX S'APPUYANT SUR L'HYDRATATION DES IONS

A - Les travaux de Swyngedauw sur l'électrolyse et l'électroosmose dans la gélatine (26).

1 - Données expérimentales :

La première condition expérimentale est d'obtenir une bonne mesure de pH en solution de gélatine concentrée. Des expériences systématiques comparant la méthode colorimétrique et les méthodes à électrodes d'hydrogène, de quinhydrone, d'antimoine et de verre ont conduit Swingedauw à adopter l'électrode à quinhydrone.

La technique d'étude consiste alors à étudier l'électrolyse d'un gel de gélatine de pH donné. Deux gouttières sont creusées parallèlement dans le gel. Elles sont remplies d'électrolyte assurant la conduction du courant depuis les électrodes.

L'étude est alors poursuivie en faisant varier le pH et la concentration du gel et de l'électrolyte.

Il apparait suivant les cas un gonflement du gel à l'une des électrodes, et une dépression à l'autre. L'étude de ces gonflements et de leur progression en fonction des paramètres permet d'interpréter le comportement du gel.

La première conclusion est "que là où le flux d'électroosmose et le gradient de concentration en électrolyte sont de même sens, il y

gonflement. Là où ils sont de sens opposés, il y a dépression."

Un phénomène important est l'apparition d'une dépression à pH isoélectrique (cas où le gel est de pH supérieur à 4,7 et l'électrolyte une base. Le pH 4,7 est le pH isoélectrique pour la gélatine étudiée).

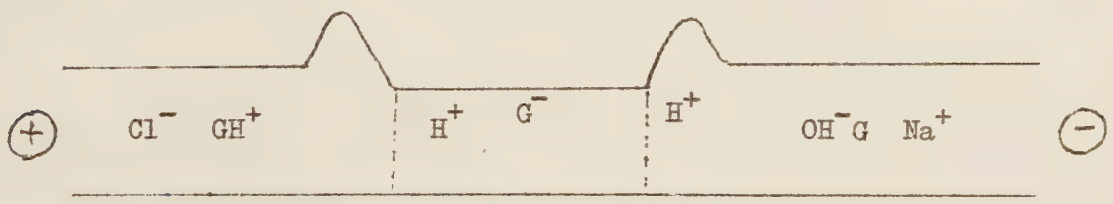
Cette dépression du gel est accompagnée d'un gonflement au voisinage des électrodes, dû à l'entrainement de l'eau par les ions des deux signes. La zone centrale est à pH rigoureusement isoélectrique. Cette zone possède une haute résistivité par rapport aux zones où se trouvent les ions.

2 - Résultats expérimentaux

Cette différence de résistivité est à l'origine de la limite très nette de séparation entre le bourrelet ionique et la dépression isoélectrique, comme le montre la suppression du courant qui est suivie de l'effacement progressif de la zone de transition. De même l'aspect strictement rectiligne et parallèle des deux bords de la dépression s'explique par la variation brusque de résistivité entre les deux zones. En effet : "les tubes de courant qui correspondant aux points les plus avancés voient de ce fait leur résistance s'accroître considérablement, et leur vitesse de progression diminuer d'autant. Ainsi au bout d'un certain temps, l'ensemble des points se trouve exactement sur la même ligne perpendiculaire à la direction du champ".

Ce phénomène est constant, alors même que les gouttières présentent à l'origine des irrégularités.

La progression de la dépression est liée à la neutralisation de la gélatine. On a la disposition du schéma suivant :



"A la migration d'un nombre déterminé d'ions H dans la zone isoélectrique est liée la neutralisation d'un nombre équivalent d'ions GOH ou GH." La vitesse d'extension est donc proportionnelle au nombre d'ions H qui la traversent, c'est à dire à l'intensité du courant.

La vitesse d'extension dimimue avec la concentration du gel en gélatine (plus grand nombre de charges à neutraliser par unité de volume) et avec l'écart entre le pH du gel et le pH isoélectrique. Elle ne dépend donc pas de la mobilité des ions présents dans la gélatine, et pour une même intensité de courant, elle est constante pour des quantités équivalentes de LiOH, de NaOH et de KOH.

Cependant pour une intensité constante, la vitesse d'extension de la dépression représente la vitesse avec laquelle les ions s'éloignent de l'électrode correspondante. Le quotient de cette vitesse par le champ dans la zone non altérée par la dépression représente donc bien la mobilité de l'ion.

On peut alors relier le flux d'électroosmose à cette mobilité et à la variation de volume du gel. Ainsi donc, en mesurant la vitesse d'extension de la dépression, le champ dans la zone non altérée et la variation d'épaisseur du gel due à la dépression, on possède un moyen d'atteindre le débit d'électroosmose.

$$\Delta = \frac{V}{E} \cdot \frac{d}{D}$$

$\frac{d}{D}$ = variation relative d'épaisseur du gel.

Cette méthode fournit des résultats analogues à ceux des résines échangeuses, à savoir que le rapport des mobilités Li/K = 2 du point de vue de l'action des ions Li et K sur le transport de liquide.

Elle vérifie également que l'électroosmose augmente lorsque la concentration ionique diminue.

3 - Interprétation

Swyngedauw tire de l'ensemble de ses expériences une méthode de préparation de gélatine à pH rigoureusement isoélectrique, et une interprétation de l'électroosmose basée uniquement sur la mobilité des ions.

Il met en effet en évidence :

- le rôle du pH sur le sens de la migration. Ce rôle ressort particulièrement dans ses expériences, et il mérite d'être souligné , car c'est l'un des rares travaux qui en fassent mention.

- le rôle de la présence d'électrolyte neutre sur le transport des ions H et OH dans la gélatine.

- l'augmentation de l'électroosmose lorsque la concentration en gélatine diminue (travaux de Glixelli et Stolzman (8)).

- la variation de l'électroosmose en fonction de la nature des ions, inversement proportionnelle à leur mobilité.

Swyngedauw fait lui-même sa critique du point de vue quantitatif. Il dresse une comparaison entre les débits d'eau, le nombre d'hydratation des ions et le nombre de molécules d'eau entrainé par chaque ion.

Il observe alors que, s'il y a proportionnalité entre les chiffres, il y a une différence énorme (un rapport de 16 à 150) entre le nombre de molécules d'eau transportées et le nombre classique d'hydratation.

Cependant, en recoupant différentes expériences faites à concentration croissante de gélatine, Swyngedauw conclut que dans le cas des fortes concentrations les valeurs trouvées sont proches de celles des nombres connus alors fournis par Washburn, et qu'il y a passage continu de ces valeurs "normales" aux valeurs exagérées à faible dilution. Il en déduit une loi à croissance rapide de l'affinité du gel pour l'eau en fonction de sa concentration, et conclut que l'entrainement apparemment excessif de l'eau à faible concentration ne lui parait pas aberrant.

Ce travail semble être l'un des premiers qui aient apporté à la fois une base expérimentale aussi précise, et à la fois un effort de critique et de synthèse originale.

Cependant, outre le fait qu'il demeure le seul travail de cette espèce utilisant les gels de gélatine, le peu de connaissance que nous avons sur la structure de ces gels, sur leur stabilité sur l'arrangement de leurs groupes ioniques, sur la qualité de leur préparation, font que même à l'heure actuelle il parait difficile d'accepter ou de rejeter leur interaction sur la solution qui les baigne et de les considérer comme un bon matériel expérimental, malgré leur intérêt.

B - Les travaux de Collet.

Collet (4), reprenant les conceptions de Darmois (5) achève dans sa thèse de 1950 d'étudier l'electroosmose du seul point de vue de l'hydratation des ions.

D'après Darmois, l'osmose électrique s'explique par le mécanisme élémentaire de l'électrolyse, et la dénivellation d'équilibre H s'écrit :

$$H = A \frac{V N \eta}{R^2} (U_+ n_+ - U_- n_-)$$

où les $U_\pm$ sont les mobilités des ions, $n_\pm$ leur nombre d'hydratation,

et A un coefficient numérique. Cette formule est formellement équivalente à celle de Helmholtz, mais avec une signification complètement différente du potentiel.

Un effort d'étude systématique permet à Collet de s'appuyer mieux que sur des positions de principes.

En voici les points essentiels :

1 - Dans presque toutes les expériences effectuées à tension constante, la stabilisation du courant est précédée d'une période de fluctuations assez anarchiques. Collet est le seul à faire ressortir ce point, et à le considérer comme une partie inhérente aux phénomènes de membrane, et non pas seulement comme une difficulté expérimentale.

2 - L'existence d'une dénivellation dissymétrique à la cathode et à l'anode lors de la mesure de la pression hydrostatique d'équilibre, ne peut s'expliquer que par l'existence de deux courants d'électroosmose de sens inverse, portés par chaque espèce d'ion, et ne peut s'expliquer par la théorie de la double couche.

3 - Les mesures de concentration des compartiments anodiques et cathodiques suivent les variations de courant (et non de tension). Collet retrouve le fait que les débits diminuent lorsque la concentration augmente, comme la solvatation des ions.

Mais surtout l'allure anarchique de l'établissement du courant et de la tension lui paraissent témoigner en faveur du transport par voie ionique.

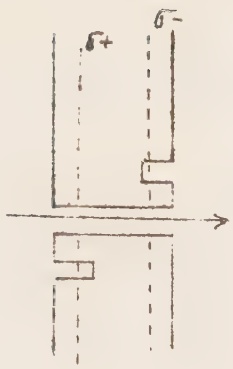
Le blocage des ions.

Dans un montage à tension constante, le courant baisse après quelques instants. Si on inverse alors le sens du courant, celui-ci réaugmente rapidement, puis baisse à nouveau.

Ce phénomène parait prouver l'existence du "blocage" des ions dans les culs de sacs de la membrane, blocage qui est d'abord levé (en partie) par l'inversion du courant, puis se renouvelle dans l'autre sens.

Une étude plus théorique schématise alors la membrane comme une série de "passages" et de "culs de sacs". Le passage du courant permanent aurait lieu à travers les passages, cependant que les ions se bloqueraient dans les anfractuosités.

Assimilant alors la membrane à un condensateur chargé, le courant résultant est la somme d'un courant permanent et d'un courant temporaire "de polarisation" qui est responsable des variations de courant.



Cela conduit à la formule :

$$i = \frac{i_o}{V} \left(V + 4\pi\sigma \left(L - d \right) \right)$$

dont la représentation graphique est conforme à l'étude expérimentale.

σ : densité superficielle des charges bloquées

L : Largeur

d : somme des charges + et -

Cependant si un fort voltage a été appliqué (500 volts environ) on ne peut plus obtenir un courant équivalent au courant d'origine lors de l'inversion du sens du courant. Il semble qu'un certain nombre d'ions soient restés fixés sur la membrane. Ceci se manifeste pleinement lors d'un arrêt complet du transit d'eau qui apparait parfois. Le courant continue de passer, alors que le transit ne réapparait pas toujours lors de l'inversion du sens du courant.

Collet conclut qu'une étude à tension constante seule n'a pas de sens, et qu'il faut travailler à courant constant. De plus la représentation de la membrane comme une série de capillaires en parallèle devient illusoire.

L'établissement d'une équation donnant la dénivellation d'équilibre en fonction de la tension n'offre pas de difficulté.

On obtient :

$$P = 8 v_o \frac{V}{R^2} \eta N \left(U_+ n_+ + U_- n_- \right)$$

Cette formule, établie par Darmois, rend aussi bien compte que celle d'Helmholtz des résultats classiques en V et en R^2. Elle suppose

toutefois que les lois de Stokes et de Poiseuille soient applicables, c'est à dire que les diamètres moyens des passages soient grands par rapport à celui des ions hydratés.

Cependant Collet ayant montré que seules les expériences effectuées à courant constant étaient interprétables, il epxrime la pression et la hauteur de la dénivellation d'équilibre en fonction de l'intensité i :

$$P = \frac{8 v_o}{\pi e} \cdot \frac{L}{R^4} \eta i (t_+ n_+ - t_- n_-)$$

$$H = \frac{8 v_o}{\pi e} \cdot \frac{L \eta i}{R^4 \mu g} \frac{(U_+ n_+ - U_- n_-)}{U_+ + U_-}$$

où les $t_\pm$ sont les nombres de transport des ions, μg le poids du liquide déplacé, v_o le volume moyen de l'ion hydraté.

La loi en V est vérifiée : en effet la résistance de la membrane est proportionnelle à $\frac{L}{R^2} \cdot \frac{1}{n(U_+ - U_-)}$

De même l'indépendance de i par rapport à la largeur et à la surface de la membrane.

On voit donc que la théorie développée par Collet lui permet de rendre compte des résultats classiques, tout en supprimant la nécessité de la théorie de Helmholtz, qui apparaissait comme la seule théorie capable d'apporter une explication au phénomène de l'électroosmose. On arrive à une série d'équations qui explicitent différemment les phénomènes de base, tout en rapportant correctement les lois générales. Bien entendu; il reste à discuter le bien-fondé de cette théorie.

L'attitude de Collet le conduit évidemment à mettre en cause la notion classique de nombre d'hydratation. Ses expériences lui permet-

tent même d'envisager une mesure "absolue" des nombres d'hydratation. En effet pour une membrane et une solution de concentration données, la dénivellation d'équilibre H est proportionnelle à l'intensité du courant i. On obtient ainsi une série de courbes du type $H = Ki$, ou en introduisant les nombres de transport des ions : $H = Ai(t_+ n_+ - t_- n_-)$.

En effectuant des mesures à concentration de plus en plus diluées, on peut espérer voir la dénivellation H atteindre une valeur limite, qui serait la plus grande quantité d'eau susceptible d'être entrainée par une espèce d'ion.

En prenant les résultats classiques sur les nombres de transport $t_{Cl} = 0,170$, $t_H = 0,830$ ainsi que sur la valeur du rapport $n_{Cl}/n_H = 4$, Collet calcule ces nombres d'hydratation. Naturellement, il les trouve extrêmement élevés par rapport à leur valeur classique, puisqu'il appelle eau d'hydratation ce que les auteurs classiques, spécialement les Anglo-Saxons, appellent "eau libre".

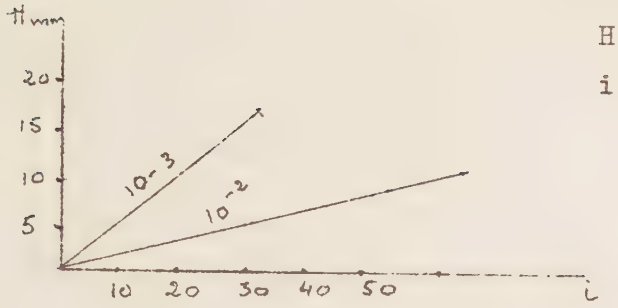
. Par exemple :

pour ClH (10^{-2} N) : $3000 < n_{Cl} < 6000$; $750 < n_H < 1500$

ClH (10^{-3} N) : $16000 < n_{Cl} < 32000$; $3999 < n_H < 7800$

Il est à noter que Swyngedauw, donnant la même interprétation du phénomène, était arrivé à des valeurs analogues : 100 pour ClH (10^{-3} N). Darmois et Herman, par des études d'absorption dans l'ultra-violet, trouvent 1700 pour Cl(10^{-2} N). Les variations de ces valeurs dépendraient de la sensibilité de la méthode.

Appliquant ces résultats aux concentrations, Collet montre que l'eau vraiment libre ne saurait apparaitre qu'aux concentrations inférieures à 10^{-3}N. En fait, la précision de ses mesures n'était pas suffisante pour lui permettre d'atteindre la valeur del'hydratation limite, située à des concentrations bien inférieures. Par contre, à concentration normale, ce nombre est voisin des nombres classiques.



Courbe H = Ki

H = hauteur de dénivellation en mm

i = en mA

Enfin, Collet apporte des critiques intéressantes concernant l'expérimentation elle-même. En premier lieu, la mise en évidence de phénomènes oscillatoires à l'établissement du courant, du point de vue expérimental. Ce phénomène est peu signalé par les différents auteurs. Il est rapporté chaque fois comme une cause fortuite d'erreur, alors que Collet, après avoir vainement essayé de l'éliminer, en fait le support même de la théorie du blocage des ions. Ce phénomène est signalé par Mackay et Meares (15).

Quoiqu'il en soit, il convient de tenir compte de ce phénomène dans la définition de chaque expérience, avant même d'en donner une interprétation, et il est regrettable que la plupart des publications n'en fassent pas mention.

Par voie de conséquence, le fait du blocage des ions exige que les membranes destinées à l'expérimentation soient extrêmement bien définies, ce que les progrès de la technologie devraient permettre. Beaucoup d'expériences anciennes sont ininterprétables parce que l'on est que trop sûr de leur défaut à ce sujet.

En conclusion à ce chapitre, on peut dire que les travaux de Swyngedauw, Darmois et Collet attirent l'attention sur le rôle de l'hydratation des ions dans les phénomènes électrocinétiques. Un certain nombre de faits reçoivent une interprétation qui découle directement de l'importance donnée à l'hydratation des ions, tandis que d'autres apportent des précisions expérimentales originales.

Toutefois, un certain nombre de critiques peuvent être faites, compte tenu des autres travaux et de l'opinion classique sur la notion d'hydratation. En particulier, il semble difficile d'écarter définitivement les interactions liquide-paroi.

Il reste donc à essayer de dégager dans une étude critique ce que les travaux effectués à ce jour sont capables d'étayer solidement, et ce qu'ils suggèrent du point de vue des interactions qui existent tant à l'intérieur d'une solution entre ses différents constituants, qu'entre une paroi solide et le liquide qui la baigne.

ETUDE CRITIQUE

MacBain en 1924 (14) mit déjà en doute l'exactitude de la théorie de la double couche, même appliquée à un simple capillaire.

Il formula deux critiques de principe : la valeur probable du potentiel liquide-paroi ne saurait dépasser une fraction de volt, et l'épaisseur de la double couche ne peut guère être inférieure à 100 Å. Dans ces conditions, le calcul conduit à une densité superficielle des ions qui est le millième de celle d'une couche monoionique. Ce filet à mailles très lâches peut-il entraîner une masse liquide qui est relativement importante ?

Ces critiques soulèvent d'une part le problème de la structure de la membrane, d'autre part celui des interactions entre la paroi, les ions et le solvant.

1 - Les problèmes de structure

a - La question du diamètre des pores

Il est évident que chaque auteur tient à préciser les conditions dans lesquelles, à l'état de régime, le flux de liquide à travers une section donnée de la membrane est constant.

Or, la théorie classique veut que le diamètre des pores soit grand par rapport à l'épaisseur de la double couche alors que les études sur les membranes échangeuses d'ions s'appuient sur l'hypothèse que le diamètre des pores est bien inférieur à l'épaisseur de deux doubles couches se faisant face sur les parois d'un pore.

Cette dernière hypothèse est actuellement un fait, compte tenu de l'analyse des solides poreux ioniques par microscopie électronique. De ce fait découle la qualité de la membrane : seule une membrane à pores assez fins se rapproche de la membrane parfaite, ne laissant passer un flux d'ions que dans un seul sens. La membrane à pores trop larges laisse passer de l'électrolyte, ce qui perturbe l'expérimentation comme le soulignent Carr, McClintock et Sollner (3).

Il y a opposition manifeste entre les deux points de vue, alors même qu'ils se réfèrent tous les deux à l'existence de la double couche.

Compte tenu des données expérimentales, il semble bien que le second point de vue rende mieux compte des résultats actuels. Il est à remarquer que le point de vue classique de von Smoluchowski (22) est alors un cas particulier de ce second point de vue : celui où le diamètre des pores est grand. Mais alors, que dire des justifications de la théorie classique, et des résultats qu'elle propose ?

b - La structure des membranes

La question du diamètre des pores amène tout naturellement celle de la structure des membranes. Il reste une chose certaine, c'est qu'en dehors de cas particuliers cette structure est très mal connue.

Du point de vue théorique, il semble que pour une membrane donnée, on puisse se passer de la connaissance précise de cette structure, et traiter le problème à l'aide des caractéristiques macroscopiques de la membrane. Une mesure comme celle de la résistance hydrostatique de la membrane au passage du liquide contient implicitement l'information relative à sa structure. Cependant, la notion de volume du pore reste nécessaire. Elle suppose donc à la fois qu'on puisse accéder à ce volume (par

la microscopie électronique par exemple) et que la distribution de ces pores dans la membrane soit relativement homogène.

Alors seulement, les calculs tels que ceux de Spiegler (23) ou ceux d'Hellfrich (10) permettent d'atteindre une véritable fonction de transfert du liquide entre deux compartiments séparés par une membrane.

Du point de vue pratique, la difficulté expérimentale la plus grande est que la structure de la membrane ne peut être reproduite avec suffisamment de fidélité. Chaque fois que la membrane est obtenue de manière empirique (et c'est le cas le plus fréquent) on ne peut prétendre comparer les résultats. Or, on observe ce défaut dans la plupart des travaux anciens. On peut donc a priori mettre en cause leurs résultats expérimentaux.

Il reste un moyen de tourner la question, c'est de n'utiliser dans l'expérimentation qu'un capillaire réel ou un faisceau de capillaires accolés. Il est cependant à craindre qu'on n'étudie alors qu'un cas particulier du problème général : celui des capillaires.

La question de la structure introduit celle du blocage des ions soulevés par Collet (4) et traitée de manière analogue par Mackay et Meares (15) pour tenir compte des variations de la charge d'espace qui seraient à l'origine de l'écart entre la théorie et les résultats expérimentaux.

La théorie du blocage des ions semble bien rendre compte des phénomènes de polarisation des membranes, et des fluctuations de la tension en fonction du temps. Il est curieux de noter que ces phénomènes pourtant importants ne sont pas signalés par les différents auteurs, sinon comme des phénomènes parasites fortuits. C'est ainsi que Mackay et Meares (15), Hellfrich (10) et Briant (2) signalent des fluctuations en début d'expérience. Mais Collet les présente seul comme des phénomènes constants et significatifs, et l'on reste étonné que la plupart des auteurs n'aient pas cru devoir en faire mention.

Il serait facile de reprendre les expériences avec différents matériels, et de comparer ces expériences à celles qui utilisent uniquement des capillaires.

C'est ici qu'une expérience de Teorell prend toute sa valeur. Dans un montage classique à membrane, il astreint la dénivellation d'électroosmose à conserver une valeur constante et observe alors, dans certaines conditions de courant, la présence d'oscillations entretenues (en courant) dans le système. Il conclut que, formellement, le comportement du système est analogue à celui que fournirait un schéma électrique dans lequel la conductance deviendrait périodiquement négative. Il y voit la possibilité d'interpréter l'existence des transports d'eau ou des variations de courant dans les membranes biologiques (27).

Si l'expérience est d'un intérêt certain, on ne peut que rester perplexe. S'agit-il d'oscillations décrites par Collet et entretenues ici par des conditions expérimentales particulières ?

c - L'électroosmose et la loi d'Ohm

Les fluctuations de tension mettent en jeu la validité de la loi d'Ohm appliquée à un système où siège un phénomène d'électroosmose.

La question est importante , car toute la théorie de von Smoluchowski repose sur le postulat de la validité de la loi d'Ohm.

D'après Collet, cette loi ne peut pas s'appliquer dans le cas de l'électroosmose, et par conséquent les conclusions de Von Smoluchowski n'ont aucune valeur.

Il est intéressnnt de constater que dans le cas des résines échangeuses les auteurs en sont venus à exprimer les débits d'électroosmose en fonction du courant i et non de la tension appliquée V. Or, les phénomènes électrocinétiques classiques s'expriment en fonction de V et non de i. Par ailleurs, la mesure de la résistance électrique R dont les variations mettraient en cause la loi d'Ohm, disparait au profit d'une mesure macroscopique d'une grandeur différente, la conductivité par ex.

On constate que les travaux actuels ne précisent pas les causes de l'écart des résultats avec la loi d'Ohm, et se rapprochent davantage de la position de Collet que de celle de la théorie classique.

2 - Les interactions entre la paroi, les ions et le solvant

a - Les interactions ions-solvant

Que l'on prenne l'une ou l'autre interprétation, l'électro-osmose provient du fait quel
cinétique aux molécules de solvant qui les entourent que les ions de signe opposé.

Dans l'hypothèse de la viscosité, les forces d'attraction ions-solvant sont des forces à courtes distance. Les ions ne sont liés directement qu'à quelques molécules. dans le cas des solutions aqueuses, l'eau ainsi liée aux ions est l'eau d'hydratation au sens strict des Anglo-Saxons (coquille d'hydratation) et le nombre de molécules d'eau rattachées à une espèce d'ion est le nombre d'hydratation propre à cette espèce.

Chaque ion, ainsi entouré de ses quelques molécules propres, se trouve dispersé au sein du solvant, sauf à des concentrations énormes.

Lorsque l'ion se déplace sous l'action d'un champ électrique, les frottements de sa coquille d'hydratation sur les autres molécules de solvant communiquent à celles-ci une partie de sa quantité de mouvement et, à l'état de régime, la force agissant sur l'ion est équilibrée par les forces de frottements.

Dans une électrolyse, les charges des deux signes sont en quantité égales dans l'électrolyte, mais le nombre d'ions de chaque signe peut être différent si les valences sont différentes. Cependant, la force communiquée aux ions de chaque signe est la même puisqu'elle est le produit du champ électrique par la charge, et que cette charge est la même de part et d'autre.

A l'état de régime, puisqu'il y a équilibre entre la force agissant sur les ions et les forces de frottements, la quantité de mouvement fournie aux molécules de solvant est nécessairement la même pour les ions de chaque signe, et il n'y a pas déplacement de solvant. Ceci est une remarque générale sur le phénomène, mais il est à noter que la notion de mobilité est directement rattachée à cette notion de frottement.

En effet, s'il n'y avait pas de frottements, les ions prendraient une vitesse infinie sous l'action du champ électrique. La vitesse qu'ils atteignent à l'état de régime (et qui est la grandeur mesurée) est donc proportionnelle à ces forces de frottement. Or, ces forces sont classiquement déterminées par un facteur géométrique. C'est ainsi que la mobilité d'un ion est inversement proportionnelle à sa taille et à son nombre d'hydratation.

Inversement, le nombre d'hydratation a été déterminé dans la plupart des cas par des mesures de mobilité. On atteint par ce moyen une valeur relative du nombre d'hydratation. L'ion Hydrogène, à la fois le plus petit et le plus mobile, est souvent pris comme référence.

On comprend alors que, dans le cas des résines échangeuses, une seule espèce d'ion étant pratiquement en cause, le courant de solvant créé par le mouvement des ions facilite à son tour ce mouvement, et que la vitesse mesurée des ions par rapport à un point de la paroi puisse devenir de ce fait plus grande que la mobilité classique. Inversement, la mobilité mesurée des quelques ions de l'autre signe paraitrait inférieure à leur mobilité habituelle.

Cet incrément de mobilité traduit donc le rôle du transport de solvant, et c'est à ce titre qu'Hellfrich (10) l'introduit dans l'équation générale de transport :

$$J_i = -Z_i \bar{C}_i u_i \operatorname{grad} \psi + \bar{C}_i v$$

où J_i est le transport de l'ion i à la concentration $\bar{C}$, possédant la valence Z et la mobilité u, et soumis au potentiel ψ . Le transport électrique total J_i est la somme du transport électrique habituel $J_E = - Z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \operatorname{grad} \psi$ et du transport dû à la convection du liquide $J_C = \bar{C}_i \bar{v}$ ($\bar{v}$ est la mobilité du solvant).

La résolution de cette équation permet, à l'aide du terme en $C_i v$ représentant la contribution du solvant au transport total, d'obtenir l'expression quantitative du débit d'électroosmose. Finalement la per-

méabilité électroosmotique se met sous la forme déjà indiquée :

$$D_e = \frac{FX}{\rho_0 K}$$

F : Faraday

X : concentration des charges fixes

ρ_0 : résistance hydrostatique

K : conductivité spécifique

L'hypothèse défendue par Swyngedauw (26) et Collet (4) est tout autre. L'existence d'une double couche le long des parois leur parait hypothétique ou tout au plus d'influence négligeable.

Par contre, la plupart des phénomènes qu'ils ont observés ne paraissent s'expliquer qu'en faisant intervenir uniquement les propriétés ioniques du système, à la condition d'accepter qua chaque ion puisse manifester son influence sur un grand nombre de molécules de solvant.

En effet pour Swyngedauw :

1 - La variation du débit d'électroosmose en fonction de la nature des ions montre qu'elle est proportionnelle à leur nombre d'hydratation et non à leur mobilité comme on pourrait s'y attendre et indique le rôle principal que joue la solvatation.

2 - Le débit décroit très vite si la concentration du milieu en gélatine augmente ("la capacité"). Or, la conductivité du milieu diminue à peine de moitié dans les mêmes conditions. On ne peut donc interpréter le phénomène en invoquant une diminution de la perméabilité ni de la surface utile, ce que pourrait seulement faire la théorie classique, puisque les deux phénomènes en dépendent également.

3 - L'électroosmose en gel isoélectrique contenant un électrolyte neutre est impossible à expliquer par la théorie de la double couche.

A celà Collet ajoute ses propres conclusions. Darmois (5) a établi une formule qui, partant de l'hydratation des ions, conduit à une équation aussi satisfaisante dans son principe que celle de Helmholtz-Von Smoluchowski. Lui-même à la suite des expériences mettant en évidence l'existence de périodes transitoires à l'établissement du courant, d'une pola-

risation de membrane à l'inversion du courant, de transports d'eau dissymétriques à l'anode et à la cathode, ne peut trouver d'autre explication satisfaisante que celle du transport de solvant par la solvatation des ions.

Les courbes de débit du type D = Ki sont une série de droites dont la pente augmente lorsque la concentration diminue. Cela laisse penser que l'action d'un ion s'étend sur toutes les molécules d'eau disponibles autour de lui. Une étude systématique de ces courbes pourrait permettre de trouver la concentration pour laquelle apparait de l'eau vraiment libre dans la solution, et d'atteindre ainsi un nombre d'hydratation limite pour chaque espèce d'ion.

Donc ce qui caractérise cette conception est une notion de force d'attraction à longue distance des ions sur les molécules de solvant ; action qui peut s'étendre à plusieurs milliers de molécules. (Il est à noter ici que la critique de MacBain est aussi valable pour cette théorie. Si chaque ion est susceptible d'entrainet quelques milliers de molécules, les ions d'une couche diffuse suffisent à entrainer le reste du liquide....)

La solvatation d'un ion n'est limitée que par la présence d'autres ions à son voisinage, et, en présence d'une quantité d'eau pratiquement infinie, elle est susceptible d'atteindre une valeur limite très grande qui représente le nombre de molécules d'eau le plus grand sur lequel un ion isolé peut agir en dehors de tout autre interaction.

L'électroosmose est alors le résultat du bilan de deux flux de solvant lié aux ions de signes contraires.

Collet lui-même indique que cette notion n'est pas rigide, que les molécules les plus périphériques sont faiblement liées à l'ion et qu'il y a un gradient de vitesse entre l'ion et l'eau libre. On passe ainsi sans discontinuité de l'eau complètement liée à l'eau complètement libre.

Si les travaux de Swyngedauw, Collet et de ceux qui s'y rattachent semblent cohérents et bien définis, ils aboutissent alors à la

même conclusion : la notion de solvatation est à revoir. Les chiffres avancés par eux sont beaucoup trop importants pour qu'une simple adaptation soit possible, il s'agit d'un rapport de un à mille au moins.

Le débit d'électroosmose est une fonction de cette solvatation. Elle va donc être fonction de la concentration des ions, et fonction de la concentration des autres molécules du milieu qui sont susceptibles d'avoir une affinité pour le solvant. Il semble que cette fonction varie rapidement avec la concentration des ions vers 10^{-3} N. Pour des concentrations supérieures, les valeurs sont voisines des valeurs classiques. Au-dessous ul faut adopter résolument le point de vue de l'entraînement massif des molécules des solvants par les ions.

La question se pose alors de savoir en quoi cette conception diffère de celle de la viscosité.

L'application de la formule de Stokes revient à postuler qu'on peut considérer le mouvement de l'ion comme celui d'une sphère équivalente qui se déplacerait avec frottement dans un milieu au repos(Lorenz(13)).

On voit qu'en fin de compte l'une des théories appelle frottement ce que l'autre appelle attraction, mais que toutes les deux postulent une interaction ion-solvant qui détermine le transport du liquide.

Les résultats fournis par les différents auteurs ne permettent pas encore de conclure. Déjà un grand nombre de mesures des nombres d'hydratation faites classiquement à partir des mobilités donne des chiffres très dispersés pour les différents auteurs. L'ordre des grandeur reste le même (entre 0 et 20), mais on peut s'étonner de voir les résultats être tellement différents alors qu'il s'agit d'expériences relativement simples.

Auteurs	Méthode	Valeur conventionnelle arbitraire	H	Li	Na	K	Cl
WASHBURN	Transport électrolytique	Cl = 0	0,28	1,3	2,0	1,3	0
		Cl = 1	0,44	2,3	3,6	2,3	1
		Cl = 4	1,02	13,9	8,4	5,4	4
Van RUYVEN 1954-59	Loi de Raoult	Cl = 3	13	13	8	4	3
ULICH 1933	entropie		4	5	3,5	2	2
	mobilité			3,5	2		
MUKHEJEE 1950	mobilité	H = 1	1		10,8	6,2	
BRADY 1957	Diffraction des Rayons X			4		4	0,9
GLUECHAUF 1955	Coefficient d'activité		3,9	3,4	2,0	0,6	
HAASE 1958	Transport ionique	Li = 7	0,5	7	5	2	
RUTGERS 1962	échange isotopique			22	13	7	5

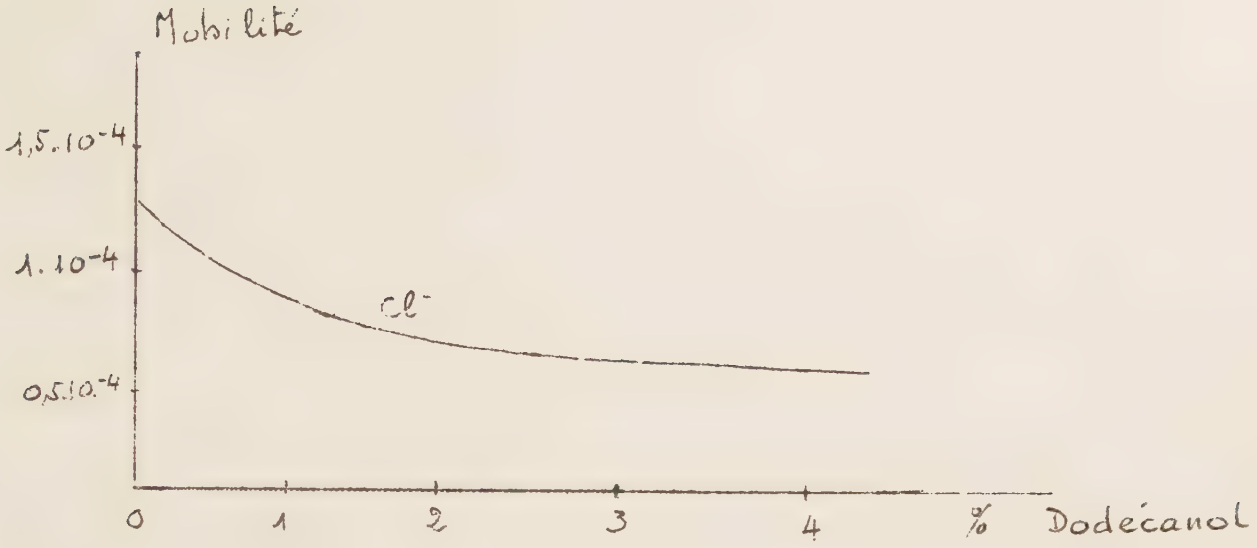
D'après Rutgers, Trans. of Faraday Soc. et Melle Hendrickx 1962, 58, p. 2184

L'ordre de grandeur change avec d'autres méthodes comme celles de Darmois et Herman, où par mesure de l'absorption dans l'ultra-violet le nombre d'hydratation prend une valeur de l'ordre de 1000. Il en est de même pour la mesure du nombre d'hydratation par électroosmose faite par Swyngedauw. Enfin, si l'on attribue tout le transport électroosmotique à la solvatation, ce nombre peut atteindre quelques dizaines de mille à faible concentration.

Il est à remarquer que certaines déterminations directes du nombre d'hydratation comme celles utilisant la rétention des ions sur un gel de silice (William et Maatman, J. of Mississipi Acad. Sc. 1963) ne semblent pas tenir compte de l'interaction gel-solvant qui est forte et qui risque a priori de déposséder l'ion de l'eau d'hydratation qui lui est faiblement liée. On mesure ainsi une valeur inférieure du nombre d'hydratation représentant les molécules d'eau qui lui sont le plus fortement liées dans des conditions expérimentales données (ici la présence du gel). Une critique semblable peut être faite à tous les systèmes utilisant des gels, critique que Swyngedauw avait déjà amorcée.

A l'intérieur d'une solution, le solvant n'est soumis qu'à l'influence des ions, et il se pourrait que la quantité de solvant soumise à cette influence soit beaucoup plus grande que ne le déterminent des expériences dont les conditions expérimentales font intervenir de nombreux types d'interactions.

Les interactions ions-solvant sont également mises en lumière par la mesure des mobilités en milieu non aqueux (Gavach, Communication à la Société de Chimie-Physique de Montpellier, 1963). Dans le Nitrobenzène saturé d'eau, la mobilité de l'ion Cl baisse de moitié lorsqu'on y introduit 10 °/$_o$ de Dodécanol, cependant que la viscosité de l'ensemble varie peu. La courbe donnant la mobilité de l'ion Cl en fonction du pourcentage de Dodécanol est du même type que celle donnée par Swyngedauw sur la mobilité de l'ion Cl en fonction du pourcentage de gélatine. Elle traduit l'interaction progressivement croissante des molécules d'alcool, alors même que la viscosité mécanique ne change pas (cette courbe a été corrigée du facteur de viscosité).



Type de courbe obtenue par Gavach

Renforçant cette manière de voir, la mesure de l'énergie libre de solvatation (Dadgar et Schug, J. of Physical Chemistry, Janv. 1964) pour les ions Na et K en présence d'éthanol, d'éthanolamine et d'éthylène diamine, met en évidence l'interaction entre les ions et le solvant.

On arrive ainsi à penser que l'interaction ion-solvant se décompose en deux facteurs : un facteur purement mécanique et un facteur d'environnement caractéristique de la solution.

Le facteur mécanique, auquel se rattache la notion classique de viscosité, est uniquement dû aux frottements entre les molécules de la solution. Le facteur d'environnement est rattaché à la cinétique des ions dans une solution donnée. Il traduit les différentes affinités qui s'exercent entre les différents constituants de la solution qui sont susceptibles de ralentir les ions soumis à un champ électrique.

C'est ce facteur qui apparait dans les courbes de mobilité des ions en présence de corps organiques.

Ces affinités dépendent naturellement de la nature de l'ion des corps en présence et de leur concentration. Il est donc clair qu'on ne

saurait les définir que pour une solution de composition donnée. On arrive à la conclusion qu'un nombre d'hydratation est une notion relative dépendant de la constitution de chaque système, ce qui expliquerait les différences entre les résultats de chaque auteur. Bien évidemment, ces nombres sont voisins pour des systèmes analogues, ce qui expliquerait également que seules les expériences effectuées à partir de méthodes différentes (cas de Darmois et Herman) ou de systèmes différents de ceux des auteurs classiques (cas des gels) aient pu conduire à des résultats suffisamment éloignés les uns des autres pour faire réviser la théorie classique.

La variation de la solvatation en fonction de la concentration trouve une interprétation simple dans le fait qu'aux concentrations usuelles les propriétés viscosimétriques et électrocinétiques varient peu, la variation du nombre de molécules de solvant disponibles étant petite par rapport à la quantité d'ions. A ces concentrations, l'influence de chaque ion est limitée par l'ion voisin et les modifications de l'environnement sont suffisamment faibles pour échapper aux expériences peu sensibles ou pour paraître entrer dans l'erreur statistique, contrairement à ce qui se passe à concentration plus faible.

b - Les interactions liquide-paroi

Un phénomène analogue se passerait au voisinage des parois, et singulièrement dans les membranes, où la surface de la paroi devient très grande.

Les corps constituant les membranes ont plus ou moins d'affinité pour le solvant. Là encore, il est extrêmement malaisé de séparer les notions de viscosité par simple frottement du liquide contre la paroi et d'interaction liquide-paroi à caractère plus ou moins prononcé.

Les frottements mécaniques se traduisent par une résistance hydrostatique. Cette résistance doit être mesurée à circuit ouvert afin de ne pas mettre en jeu les forces électriques dues aux courants d'écoulement. On a vu comment cette résistance hydrostatique est pour Hellfrich une grandeur caractéristique du système contenant pratiquement l'information sur la structure de la membrane. Cette résistance varie avec la nature des constituants de la membrane, la dimension des pores ou

des capillaires, ainsi qu'avec la nature de la solution et sa concentration. Elle englobe donc dans sa mesure les interactions liquide-paroi, et pour les mêmes raisons que précédemment, il faut la mesurer pour chaque système.

L'interaction solvant-paroi est mal connue. C'est à elle qu'on attribue les changements de la viscosité à l'intérieur de la membrane, changements qui seraient responsables des écarts entre les résultats expérimentaux et la théorie. Mais ce n'est encore qu'une hypothèse.

L'interaction ion-paroi est tout autre. Il s'agit de savoir si la présence d'une paroi avantage certains ions, et donc détermine les conditions du transport du liquide.

C'est ce type d'interaction qui est à l'origine de la théorie de la double couche.

Plusieurs arguments expérimentaux sont en faveur d'une telle interaction :

1 - L'expérience de la mesure de la migration électrophorétique des particules que Mme Baruch-Weill utilise dans sa thèse semble indiquer de façon formelle la réalité de l'influence de la paroi sur le liquide qui la baigne. On ne voit pas, autrement, ce qui provoquerait un flux d'électroosmose uniquement le long des parois de la cellule de mesure.

Mais jusqu'à présent toutes les tentatives pour exprimer l'électrophorèse comme phénomène d'origine électrocinétique analogue à l'électroosmose ont échoué. Il n'y a pas à l'heure actuelle de théorie d'ensemble capable de rendre compte de tous les résultats en fonction des potentiels électrocinétiques.

Le cas de l'expérience citée plus haut (où une telle équivalence est admise) est déjà un cas extrêmement particulier où les particules et la paroi sont de même nature. Dans ce cas où les potentiels électrocinétiques sont strictement identiques, l'expérience ne confirme même pas les calculs théoriques.

Des cas plus compliqués seraient rapidement inextricables.

2 - L'existence des potentiels d'écoulement, phénomène également de même nature que l'électroosmose (le passage d'un flux de liquide à travers une membrane engendre un potentiel) est impossible à expliquer sans cette interaction ;

3 - Dans le cas des résines échangeuses d'ions, on constate qu'Hellfrich conclut en soulignant que si la théorie rend compte de façon satisfaisante des aspects qualitatifs des expériences, celles-ci ne sont ni assez nombreuses ni assez précises pour confirmer les résultats quantitatifs de la théorie. Or, il y a beaucoup trop de points ambigus ou obscurs dans l'ensemble de la question de l'électroosmose pour que l'on puisse se contenter d'une telle attitude.

Un type d'expérimentation mettant directement en cause la charge de la paroi pourrait permettre d'éclaircir ce point. Par exemple une série d'expériences utilisant des capillaires de diamètres différents permettraient d'apprécier le rôle de la surface chargée de la paroi, les autres facteurs restant constants (en particulier la vitesse d'écoulement du liquide).

Cependant, les résines échangeuses, par le fait même de leur structure ionique, sont le matériel le plus susceptible de répondre aux conditions d'existence de la double couche. Par ailleurs, elles sont semi-perméables, et si elles ne le sont que de façon imparfaite, encore faut-il pouvoir interpréter ce fait. Il est difficile de ne pas faire intervenir la charge des parois pour expliquer les propriétés des échangeurs d'ions.

On est donc conduit à penser qu'il y a influence des parois sur le mouvement des liquides qui les baignent, en dehors naturellement de la question des frottements et de celle de la perméabilité mécanique.

Cependant cette influence parait limitée car il semble difficile d'admettre qu'elle est la seule cause de transport du liquide lorsque la dimension des canaux est grande par rapport à celle de la double couche, ou que la concentration en ions de la solution devient très faible. On ne verrait pas pourquoi chaque membrane à pores fins ne serait pas semi-perméable si l'hypothèse de la double couche était seule en cause.

LES RESULTATS DUS AUX CONCEPTIONS ACTUELLES

1 - Les résultats acquis.

On peut dégager de l'ensemble del'étude de l'électroosmose quelques résultats qui semblent acquis et que l'on retrouve chez tous les auteurs.

Tout d'abord la réalité du phénomène : dans certaines conditions de passage de courant à travers une solution conductrice, on observe un transport de liquide vers l'une des électrodes. Ce phénomène se manifeste particulièrement lorsqu'on interpose une membrane perméable entre les deux électrodes, membrane qui sépare la solution en deux compartiments. Il n'est pas précisé que ce transport de liquide soit un transport de solvant. Certaines membranes laissent passer de l'électrolyte, et ce phénomène perturbe les bilans ioniques de chaque compartiment.

a - Du point de vue électrique, l'électroosmose est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué. Elle est également proportionnelle à la tension appliquée, mais elle est de plus en plus rarement exprimée en fonction de la tension : le phénomène élémentaire semble en effet être la migration des porteurs de charges. Par ailleurs, l'électroosmose ne semble pas obéir à la loi d'Ohm.

b - Du point de vue chimique, le débit d'électroosmose est inversement proportionnel à la concentration ionique et à la mobilité de chaque espèce d'ion.

c - Du point de vue mécanique, le débit d'électroosmose est inversement proportionnel à la résistance hydrostatique de la membrane. Lorsque la membrane est constituée de capillaires, il est également inversement proportionnel au carré du rayon des capillaires.

2 - Les résultats à confirmer.

a - Du point de vue électrique :

- l'existence de fluctuations significatives à l'établissement du courant.
- l'existence d'une polarisation de la membrane, polarisation qui peut devenir irréversible pour de forts voltages.
- l'existence et l'interprétation des courbes du type D = Ki, donnant l'expression du débit en fonction de l'intensité du courant à des concentrations ioniques variables.

b - Du point de vue chimique :

- l'influence du pH et le rôle des électrolytes neutres.
- la variation du débit d'électroosmose en fonction de la nature des ions mettant en évidence le rôle du nombre d'hydratation.
- l'étude de l'influence de la température sur les interactions ions-solvant.

c - Du point de vue de la structure de la membrane :

- les variations de l'électroosmose en fonction de la dimension des pores (supposés de répartition homogène), de l'épaisseur et de la surface de la membrane.
- les variations de l'électroosmose en fonction de la nature des parois, de leur capacité (définie en équivalent de produit sec par gramme) ; cette étude comprend deux parties suivant que l'on utilise les solides

poreux ioniques, ou que l'on emploie des membranes réputées amorphes ou peu chargées.

- les variations des débits en fonction de la surface et de l'épaisseur des parois.

3 - Les résultats à établir.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il apparait que la question la plus importante à préciser est celle de la solvatation des ions.

Il s'agit d'établir combien de molécules de solvant (et tout particulièrement d'eau) chaque espèce d'ion est susceptible d'entrainer, si ce nombre est constant en fonction des modifications du système.

Il faut aussi déterminer la part qui revient à la solvatation des ions dans la détermination de leur mobilité afin de pouvoir rapporter en toute connaissance de cause un transport de solvant à un courant. Cette question rejoint celle de la viscosité des solutions.

Il est évident qu'un autre point important est celui du rôle de la paroi. Ce rôle peut se décomposer en un rôle mécanique et en un rôle électrique lié à sa charge électrique.

On voit ici apparaître deux types de recherches différentes. L'une utilisera des membranes de structures connues, des séries de capillaires, ou même on essaiera de mesurer une électroosmose en l'absence de toute membrane ou capillaire. L'autre aura pour but de préciser l'action des charges électriques de la paroi, la mesure des potentiels électrocinétiques en présence, et la comparaison avec l'utilisation de parois réputées inertes comme les parois paraffinées. Ce type de recherche est en rapport direct avec l'établissement des lois de l'électrophorèse.

Ces points sont ceux sur lesquels diverge l'opinion des différents auteurs, et ceux dont l'éclaircissement permettrait d'établir une théorie générale correcte de l'électroosmose.

LES MESURES EXPERIMENTALES

De tout ce qui précède, il suit que les montages expérimentaux destinés à l'étude de l'électroosmose doivent pouvoir déterminer avec suffisamment de précision les facteurs permettant l'établissement des lois.

1 - Les appareils à membrane

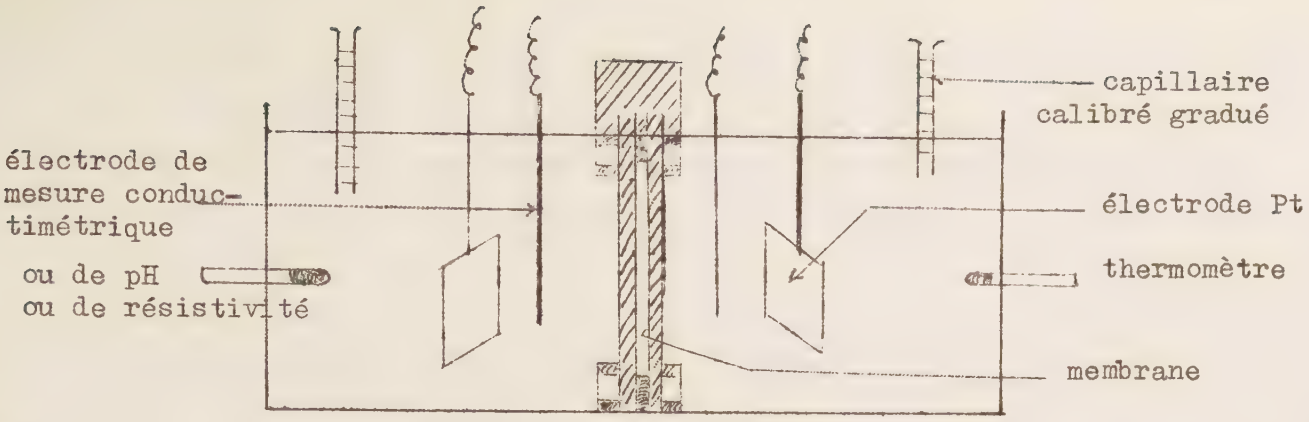
Des appareils précis destinés à l'étude des différentes membranes sont actuellement d'un emploi courant. Ils comprennent :

- Une cellule généralement en matière plastique.
- Un support de membrane séparant les deux compartiments constitué par deux cadres serrant la membrane.
- deux électrodes de platine servant à l'établissement du potentiel.
- deux électrodes servant aux mesures conductimétriques (ou de pH ou de résistivité)
- un thermomètre sensible. La cellule est placée dans un thermostat afin d'éviter les effets thermométriques qui peuvent être considérables.
- L'ensemble est relié à des appareils de mesure de tension et de courant qui doivent être extrêmement sensibles et précis, et qui sont reliés si possible à un appareil d'enregistrement graphique, les expériences pouvant durer plusieurs heures.

Les cellules de ce type sont montées suivant l'expérience poursuivie "en mesure de débit" ou "en mesure de pression".

A ce type d'appareil correspond le modèle où la membrane est remplacée par un capillaire ou un faisceau de capillaires.

Cependant d'autres données sont nécessaires à la détermination correcte des lois de l'électroosmose. Ce sont en particulier les mesures de concentration. Il est donc nécessaire de prévoir soit un prélèvement



D'après Hellfrich (10) - Montage en mesure de pression

de la solution au voisinage des électrodes, soit une méthode de mesure directe de la concentration comme la photométrie d'absorption.

Il est à remarquer que l'emploi d'éléments marqués serait susceptible d'aider considérablement l'étude de toute la partie cinétique, y compris celle du transport du solvant, à l'aide d'eau tritiée par exemple.

Il est également nécessaire de prévoir une mesure de pH.

2 - L'électroosmose en système clos.

Le principe est celui utilisé pour l'électrophorèse. Les particules ne sont ici destinées qu'à visualiser le phénomène et à permettre sa mesure.

La principale difficulté est d'obtenir des particules assez fines pour rester en suspension dans le liquide, et qui soient exactement de même nature que la paroi (voir Ellis (7), Overbeek (16), Mme Baruch-Weill (1)).

Des études ont été faites avec des particules et des parois de verre recouverts d'une couche de protéines (Overbeek (16)). Cependant,

il faut rappeler que l'emploi des protéines est délicat, d'une part parce que l'on connait mal leur comportement, d'autre part, parce qu'elles peuvent à l'état de traces parasites modifier complètement les propriétés électrocinétiques d'un système (Benhamou et Guastalla, J; de Chimie Physique, 1960, p. 745).

3 - L'électroosmose sans membrane.

Si la solvatation des ions représente le phénomène principal, la nécessité d'une membrane ou d'un capillaire n'est plus absolue. Ils n'ont d'intérêt que pour empêcher le reflux hydrostatique et l'égalisation instantanée des concentrations.

C'est ainsi que Collet imagina un montage sans membrane, mais il ne semble pas qu'il ait été jamais utilisé.

A cette mesure d'électrosomose sans membrane, on peut rattacher la mesure des concentrations dans un tube en U classique. L'électroosmose au sens macroscopique (= déplacement de liquide vers une électrode) ne peut s'apprécier, l'apport de liquide étant compensé par un reflux hydrodynamique, et l'on se retrouve en présence d'une électrolyse simple. Par contre une mesure des concentrations au voisinage des électrodes doit pouvoir rendre compte de la solvatation des ions.

De telles mesures sont classiques dans l'établissement des corrections de mobilités des ions. Collet, reprenant la mesure des concentrations, montre qu'elles diffèrent effectivement beaucoup à l'anode et à la cathode après un certain temps de passage du courant, et que tout se passe comme si l'on assistait à une concentration de l'électrolyte du côté où la solvatation des ions est la moins grande.

Ici encore l'emploi des éléments marqués devrait permettre de rendre compte d'une façon rapide et précise des variations de concentration.

4 - L'électroosmose en milieu non aqueux.

Les considérations sur la solvatation des ions et sur l'influence des parois amènent, tout naturellement à envisager l'étude de l'électro-osmose en présence de solvants non aqueux.

A l'heure actuelle, seul Briant (2) de l'Institut Français du Pétrole a utilisé l'électroosmose pour l'étude des hydrocarbures dérivés du pétrole. Quelle que soit la valeur des résultats obtenus par l'application de la théorie classique, cette étude ouvre la voie des recherches sur les solvants non aqueux.

On pourrait envisager ainsi l'étude systématique des différents solvants organiques usuels, et espérer recouper les résultats fournis par l'étude des nombres d'hydratation, des piles à phases liquides et de l'énergie libre de solvatation telle qu'elle a déjà été étudiée avec l'éthanol, l'éthanolamine et l'éthylènediamine.

Cette étude semble indispensable à réaliser avant de passer à l'expérimentation des membranes et des solutions biologiques, afin de connaître les principaux types d'interactions que ces systèmes sont susceptibles de posséder de façon multiple et complexe.

C O N C L U S I O N S

En conclusion, les phénomènes d'électroosmose qui paraissaient d'interprétation aisée voici quelques années, se révèlent plus complexes qu'on ne le supposait, et se révèlent aussi avoir une importance plus grande pour l'expérimentateur.

Toutes les expériences de migrations ioniques sous l'influence d'un champ électrique doivent en tenir compte. C'est dire sa place non seulement en Physico-Chimie dans l'étude des gels, des résines échangeuses, des supports d'électrophorèse, mais aussi en Biologie dans l'étude des transferts de solutions à travers les membranes de tissus vivants. Les obscurités qui apparaissent aujourd'hui sont une source nouvelle d'intérêt, et leur étude pourrait améliorer nos connaissances tant expérimentales que fondamentales sur la théorie des solutions.

L'interprétation à première vue radicalement différente des deux groupes de théories en présence laisse pourtant entrevoir une parenté assez proche dans le traitement des résultats expériemntaux, traitement qui met en jeu et la mobilité des ions, et le nombre d'hydratation, et le coefficient de viscosité. Il se dégage dès à présent une méthode de travail qui, pour faire appel à une expression mathématique parfois abstraite, n'en est pas moins un outil de recherche à la mesure de l'étude entreprise.

Outre ce point de vue physico-chimique, l'étude de l'électroosmose fait appel à la connaissance toujours plus précise de la structure des membranes. Ce point est peut-être le plus difficile à contrôler, mais aussi devrait être le plus riche d'enseignements, tant pour savoir de quelle façon la membrane modifie le comportement de la solution à son voisinage, que pour permettre de comparer des systèmes comparables et peut-être d'obtenir un modèle physico-chimique voisin de la réalité biologique.

Il reste à souhaiter qu'une étude synthétique soit entreprise avec les moyens technologiques actuels, en particulier les isotopes radioactifs, étude qui tiendrait compte avec le plus grand soin des différents apports expérimentaux, et qui s'astreindrait à dégager un traitement formel capable de rendre compte des différentes conditions expérimentales dans lesquelles nous apparait le phénomène d'électroosmose.

Vu, le Président de Thèse,
Professeur A. DOGNON

Vu, le Doyen de la Faculté
Professeur G. CORDIER

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris

J. ROCHE

BIBLIOGRAPHIE

1 - Mme BARUCH-WEILL - Thèse de Sciences, 1959.

2 - BRIANT, C.R.Acad. Sc., 23, p. 251, 1960.
" " " 18, p. 252, 1961.

3 - CARR, Mc CLINTOCK, SOLLNER - J. Electrochem.Soc., 1962, 109 (251)

4 - COLLET - Thèse de Sciences, 1950.

5 - DARMOIS - C.R. Acad. Sc., 227 (339), 1948

6 - DEBYE et HUCKEL - Phys.Z., 24 (185), 1923.

7 - ELLIS - Z. fur Phys. CHem. 78 (321), 1911.

8 - GLIXELLI et STOLZMANN - Rocznichi Chem. 2, (690), 1931.

9 - GOUY - J. de Phys. 9 (457), 1910.

10 - HELLFRICH - Ion Excahnge, 1962.

11 - HELMHOLTZ - Ann.Phys. und Chem. 7 (337), 1879.

12 - KRUYT - Colloid Sciences 1952 (Elsevier).

13 - LORENZ - J.Phys.Chem. 56 (775), 1952.

14 - Mc BAIN - J.Phys.Chem. 28 (706), 1924.

15 - MACKAY et MEARES - Trans. Faraday Soc., 55, (1221), 1959.

16 - OVERBEEK - voir KRUYT
" et WIJGA - Rec. trav. Chim. 65, (556), 1946.

17 - PERRIN - J.Chim.Phys., 9, 2, (601), 1904.

18 - RUTGERS et Melle HENDRICKX - Trans. Faraday Soc., 58, (2184), 1962.

" et de SMET - Trans. Faraday Soc., 43 (102), 1947.

" et " - " " " 41 (764), 1945.

19 - SABRAHMANYAN - Curr.Sc. of INDIA, 29, (307), 1960.

20 - SCHLOGL - Disc. Faraday Soc. 21, (46), 1956.

21 - SCHMID - Z.Elektrochem. 56, (81), 1952.

22 - SMOLUCHOWSKI - Handbuch der Elektrizitat vol. 2, 1921.

23 - SPIEGLER - Trans. Faraday Soc. 54, (1408), 1958.

24 - STERN - Z. Elektrochem. 30, (508), 1924.

25 - STEWART et GRAYDON - J. Phys.Chem., 61, 1957.

26 - SWYNGEDAUW - Electrolyse et Electroosmose dans la gélatine, 1939.

27 - TEORELL - Ark.Kemi. Sverige 10, (401), 1962.

28 - WILLIAMS et MAATMAN - J. of Mississipi Acad. Sc. vol.9, 1963.

29 - WINGER, FERGUSON, KUNIN - J.Phys.Soc. 60, (556), 1956.

AGEMP
POLYCOPIE
8, rue Dante
PARIS-V•
Téléphone : ODÉon 58-9[illegible]